

## 《解説》

## ゼオライト(沸石岩)の産状とその利用

兵庫教育大 湊 秀 雄

## まえがき

その結晶構造に比較的大きい空洞をもつ含水アルミノ珪酸塩沸石(ゼオライト, zeolite)の一部には鉱物としてまた無機結晶としてきわめて特殊な性質をもつ種が存在する。その特性の一つは、含有する水分の一部“沸石水”を除いた状態において特定のガス体を吸蔵する性質である。この特性はすでに1930年頃に知られた現象であって、例えば故東京大学理学部教授鮫島寿三郎先生により沸石の一種菱沸石を用い明らかにされた現象であり、混合ガス体より単一のガス体を分離する“モレキュラーシーブ作用”として、現在合成物をも含め多方面に利用されているものである。その他の特性としては、高い陽イオン交換能、触媒作用等いくつかの性質が上げられる。

このように工業原料などとして興味深い特性をもつゼオライトは、安山岩や玄武岩などの火山岩の分解物中の空洞中に、美しい結晶体として産出する鉱物であって、鉱物標本としての価値は高いが、工業材料としての供給は困難であった。このため合成物の利用開発が進行する状態が、天然物の利用に先行する結果ともなった。しかし、1950年代以後X線粉末回折法に、X線回線自動記録装置が導入される段階となって、堆積岩の構成鉱物の研究が容易となり、特に凝灰岩類の鉱物種の研究が急速に進展するに従い、続成作用を受けた凝灰岩、または鹹湖堆積物中に存在する火山灰堆積物中にゼオライトの生成することが明らかにされ、場合によっては高純度のゼオライト岩の存在することも明らかとなった。その結果としては凝灰岩中の高純度ゼオライト岩がゼオライト資源としての価値を持つことが明らかとなった。このことは、鉱物の成因の面より見た場合、続成作用の一つとしての低変質作用のもつ変成作用と、その場合の鉱物分帯現象の地質学的意義と、堆積岩の主要構成鉱物としての沸石の存在、さらに天然ゼオライトの工業原料など利用面への開発の端緒ともなり、きわめて意義ある問題となるものである。

## I. 堆積物・堆積岩の構成鉱物としての沸石の成因とその産状

現在の天然ゼオライト資源として注目されている一連の堆積作用に伴って沸石の生成する現象については、その発見は旧く、1891年のMurrayらの報告による北太平洋の深海堆積物中より十字沸石の産出することに始まるものである。しかし本格的に堆積岩の構成鉱物としての沸石の産出については、1950年代以降の研究によるものである。すなわち岩石の構成鉱物の研究にX線デフレクトメーターが導入され、その結果凝灰岩の構成鉱物の研究が行われその一部より沸石類鉱物の産出が明らかにされたことに始まる。ただし、天然に産出する沸石は40種類弱であると報告されているが、堆積岩の構成物である沸石の種類は十数種に限られていることも明らかにされている。次にその実例三種につき述べる。順序はその生成環境として温度、圧力、反応に関する水の塩分濃度などいずれかの条件が低い状態より高い状態の順に述べることにする。

## I-1 風化作用

地表において雨水などによる溶脱風化により生成する場合であって、原岩、風化機構に特殊な状態が存在する場合である。比較的少数の例であって、イタリア南部の火山地域とハワイ諸島の火山放出物にみられるものである。

イタリア南部における状態は、ナポリ西北部一帯に分布するややCaに富む安山岩、アルカリ、Kに富むトラカイトなどの角礫凝灰岩類が風化分解作用によって沸石岩化したものである。すなわち、凝灰岩層に浸透する雨水などの作用により、岩石中よりアルカリ、アルカリ土類金属類が溶脱され、塩分濃度の高くなった水が下方に浸透する。この水が凝灰岩中のガラス質物質と反応し、沸石を生成する現象である。沸石化を受けた岩石は鉄分の濃縮も伴うため黄色の呈色を示し且つ固化が行われる。この岩石の利用に関しては後に述べるが建築用石材などに利

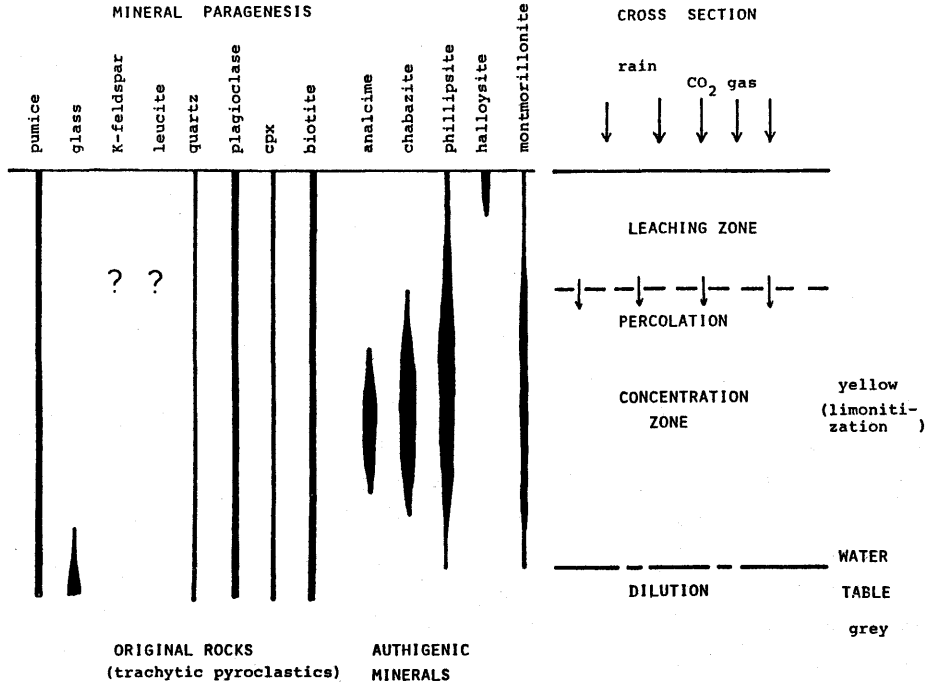


図1 イタリア南部の風化生成沸石類の生成機構に関する説明図

右側：雨水による溶脱作用と地下水面に対する溶脱イオンの移動機構  
左側：原岩中に存在する鉱物と風化作用により生じた鉱物類

用される。此の場合、生成する沸石は菱沸石，十字沸石，方沸石などである。また地表部は溶脱作用の進行に伴い粘土鉱物のハロイサイトの生成が認められる。またセメント混合材の名称となっている“ポゾラン”のもととなっているガラス質で浮石質岩片堆積物にはこの種の沸石岩に変化する部分が存在する(Scherillo et al., 1980)。

ハワイ諸島の場合は Hay 等により (Hay et al., 1968) 報告されているようにオアフ島 koko crater のガラス質凝灰岩にみられるものである。すなわち α クリストバライト，モンモリロン石帯の下部に十字沸石および菱沸石の生成する沸石帯，さらにその下部に方沸石を主とする沸石帯が形成されている。

I-2 含塩分アルカリ性鹹水の作用

大陸内部の鹹湖などでは、沿岸の岩石より溶脱されたアルカリ，アルカリ土類などのイオンを含有する鹹水と湖底堆積物中の火山ガラスとの反応において火山ガラスの沸石化が行われることがある。北米合衆国の中央部盆地帯にはこの種の沸石産地が多い。特にカリフォルニア州の旧テコバ湖の例は Sheppard などの (Sheppard et al., 1968) 興味ある研究がある。当地には三層の火山灰層が存在するが，湖水の

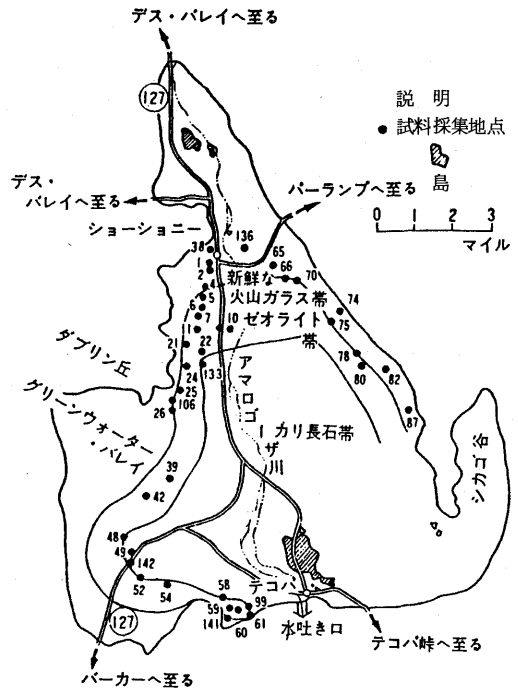
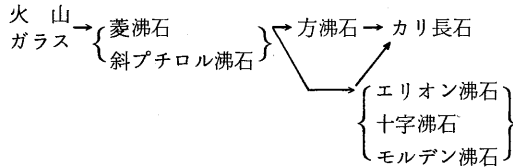


図2 テコバ湖における凝灰岩層(A層)の鹹水による変化の状態(R.A. Sheppard および A. J. Gude による)

塩分濃度の低い川の流入部に近い場所ではガラスが残存し沸石化が認められないが、中央部の沸石化の条件を充す地域では斜プチロル沸石、十字沸石など沸石類の存在がみられる。また塩分濃度の高い部分においてはカリ長石の生成が報告されている。なお同様の現象は、アフリカ東部の火山帯に分布する湖水においても観察される(Surdam et al., 1978)。その場合の反応の機構については次のように考察されている。すなわち、



### I-3 埋没続成作用

沸石化作用としては重要な場合であって、特に我が国の“緑色凝灰岩地域”は世界的にも知られている例である(Iijima et al., 1966, 1972)。この場合は、火山ガラスを含む凝灰岩類が地下数キロメートルに埋没し、共存する含塩類地下水と100℃近くの温度条件で反応して沸石岩を形成するものである。特に新第三紀の酸性火山活動の活発であった我が国東北地方西部より裏日本一帯の地域で特に地熱帯においてこの種の沸石産地が多く、且つ良質の沸石岩の大規模な産出地域もありそのいくつかは沸石産地として知られている(Minato et al., 1969)。またこの場合に生成する沸石の種類とその共生鉱物とは特徴的な帯状配列を示す(Utada, 1965)。すなわち

- I. 新鮮なガラス帯 — 新鮮な火山ガラス、 $\alpha$ クリストバライトおよびモンモリロン石
- II. 斜プチロル沸石・モルデン沸石帯 — 斜プチロル沸石、モルデン沸石およびモンモリロン石
- III. 輝沸石、方沸石帯 — 輝沸石、方沸石、 $\alpha$ クリストバライト、石英、モンモリロン石、混合層粘土、パーミキュライトおよび緑泥石
- IV. 濁沸石帯 — 濁沸石、水長石、斜長石、石英、モンモリロン石、混合層粘土鉱物、緑泥石、セリサイトおよび方解石
- V. 斜長石・石英・緑泥石・セリサイト帯 (構成鉱物名略)

なお、この沸石化の一部には浅熱水変質によるものをも想定する必要がある。

以上は我が国の場合を示したが、欧州中央部の沸石産地(ブルガリヤ、ハンガリー、チェコスロバキヤ、ルーマニヤ、ユーゴスラビヤ、トルコ、ギリ

シャ、ソ連グルジャ地方など)の産状もその多くは此の例である。

## II. 天然ゼオライト(沸石岩)の利用

ゼオライト類の利用に関しては、天然物として良質であり且つその必要とする量的な供給の点よりの考慮が行われ、堆積性ゼオライト資源の発見前においては、人工物の合成およびその利用が先行する状態であった。特に米国の石油化学工業においては、ユニオンカーバイド社などを中心として、合成ゼオライトである“モレキュラーシーブ”などの製造、利用が活発であった。

一方前項で述べたように、良質の含沸石凝灰岩の発見に端を発し、その利用が研究される状態となった。我が国では、その地質学的特徴により良質の沸石岩の供給に有利な条件をもつため、資源発見の初期より多方面の用途が開発された。その一つとしては、第2回の“Symposium on Molecular Sieve Zeolite”が米国ウスターにおいて1970年に開催された折“Recent Advances in Zeolite Science”として、D. W. BreckはIntroductionの講演の中で、日本における天然ゼオライトの工業利用の状況を筆者の報文(湊, 1968)より紹介したことがある。また同氏は、その著書“Zeolite Molecular Sieves”の中に、“The Processing of Zeolite Minerals into Commercial Products”として、山形県板谷のジークライト化学工業株式会社\*1板谷工場のゼオライト採掘、製造工程資料および写真を筆者の提供を受けて紹介し、天然ゼオライトの製造に言及している。

次いで、国内および国外における天然ゼオライトの採掘、生産とその利用につき概要を述べるが、これらの利用に先だって、ゼオライトであることが不明の時代において含沸石岩を利用して来た歴史にもふれる必要がある。すなわち含沸石凝灰岩の建築石材としての利用は国内外で古くより行われていたものである。国内では栃木県大谷地方で産出する“大谷石”を代表として、各地で斜プチロル沸石またはモルデン沸石を主要構成鉱物とする凝灰岩、角礫凝灰岩を建築材として使用して来た。これは沸石化により凝灰岩類が建築材として適当な硬度を生じたこと、および加工性にすぐれていること、さらにその美しさなどが好まれることによるものである。同様な利用法は筆者の経験では、イタリア、ブルガリヤ、

\*1 現在ジークライト工業株式会社

ハンガリーなどにおいて沸石岩の産出地域で見られる例である。次いで沸石の存在をやや知り得た利用例としての農業利用の場合が知られている。それは1943年頃の事であるが、秋田県横手市近郊に産出する白土で、肥効をもつものが発見された。当時この白土試料を東京大学理学部地質学教室において、須藤俊男先生が研究をされ、その折筆者が化学分析などで御手伝いをしたことがあったが、その折この白土中に微細粒子の沸石が含有されているようであると推定が行われた。このことは第二次大戦中の肥料供給に不自由であった当時において注目を受けたことと共にゼオライト類の農業利用に於ける最初の場合作と考えられる。この事は1982年米国ロチェスターにおいて開催されたシンポジウム“Zeo-Agriculture '82”の招待講演の冒頭において紹介した(Minato, 1982, 湊, 1984)。

以下天然ゼオライトの採掘稼行、製造およびその利用につき国内、国外の状況につき述べるが、全般的に注意しなければならないことは、各産地におけるゼオライトはその含有量、化学組成と諸種の特性\*2を明らかにして有効な利用を考えることである(Minato et. al., 1971, 1978, 1984)。

II-1 ゼオライトの採掘稼行と製品の製造

国内におけるゼオライト岩の分布地域は前述のように“緑色凝灰岩地域”であり、主要採掘地産地もその地域に限られている。

次いで国内の主要ゼオライト生産地につき北よりそれぞれの開発の歴史なども含め紹介する。

a. 北海道長万部地区

同地方に広く分布する国縫層中の含沸石凝灰岩を2・3社において採掘している。淡緑色を呈し、部分的にモンモリロン石を含有する。ゼオライトは斜プチロル沸石を主とし、土壤改良材として出荷されているが、生産者の一つ浜道鉱産株式会社においては稲の田植機の苗床用土壌の混合材としての供給に重点を置くようである。当地域では長万部および茶屋川等にその採掘場があり、月間最大数百トンの生産を行っている。

b. 秋田県二ツ井地区

二ツ井より東南へ延び帯状に分布する七座層中に存在する沸石凝灰岩層を北西より、サンゼオライト、日本ゼオライト、沸石加工などの手により採掘加工を行い供給している。サンゼオライト株式会社にお

\*2 ゼオライトの特性の一つとして高い陽イオン交換性がありそのイオンの種類により性質に変化がみられる。

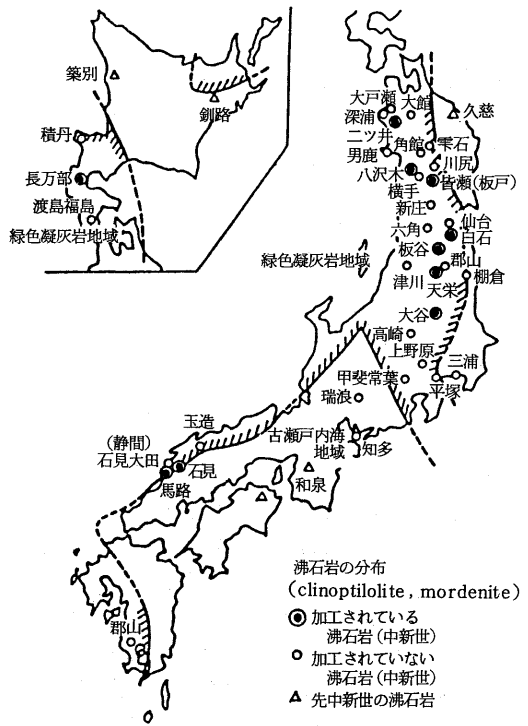


図3 本邦の国内における沸石岩分布図

いては古くより養豚、養鶏用飼料混合用、農業資材として利用されている。沸石加工株式会社においては鶏糞処理用、養魚用水質処理用などに供給している。各社とも月間100~数百トン程度を供給するが、いずれも淡緑色を呈する斜プチロル沸石を主とするものである。

c. 横手・八沢木地区

ゼオライトの農業利用の端緒ともなった横手市近郊の産地の事情もあり、現在はその西方八沢木において沸石(モルデン沸石を主とする)を伴うベントナイトが稼行されている。養魚用水の処理材、農業用などに利用されている。

d. 皆瀬地区板戸

筆者が秋田県雄勝郡皆瀬村、秋ノ宮村地区の白土などの非金属資源の調査を行った折、皆瀬村板戸地域に陶石質白土が産出するとして案内された。その一部は日本学術振興会鉱物新活用第111委員会報告などで報告されたものである。この試料は研究の結果、モルデン沸石であり特にNaイオンに富む種であって、沸石の純度も高くガス吸着量が高く、筆者らの開発した酸素・窒素発生装置の吸着材として利用され(Minato et. al., 1978)良好な結果が得られ、

国外からも注目されている。採掘後、粉碎・製粒・焼成しガス吸着材として、関東ミネラル工業株式会社などにより供給されている。

#### e. 白石地区

宮城県白石地区は白石市西方の丘陵地帯であって、モルデン沸石を主とする沸石岩がほぼ水平に分布している。かつて二・三ヶ所で採掘が行われたが、現在ではその一ヶ所において採掘、粉碎の上農業用、化学用、ガス吸着用などとして供給されている。月産数十～百トン程度であろう。

#### f. 板谷

米沢市板谷のジークライト工業株式会社板谷工場裏の浦の山は、斜プチロル沸石を主とし、少量のモルデン沸石を混在する純度の高い沸石岩の低山地である。その発見は、かつてはカオリナイト、セリサイトの主とする浅熱水性・火山性粘土を採掘、水ひ精製のみを行っていたジークライト化学工業株式会社(現在は社名変更)において工場拡張にあたり受電所の新設地に産出する白色岩石の検討を筆者に依頼されたことに始まる。その後鉱物学のおよび、分布地域などの研究調査を行い、 $K_2O$ の含有量の高い斜プチロル沸石、カリ型斜プチロル沸石として発表(湊他, 1963, Minato et. al., 1971), カリ型種として国外における同種斜プチロル沸石発見の端緒となると共に、その賦存量もきわめて多いことが明らかにされた。これを基にしてその利用研究も始められ、高い陽イオン交換容量をもつ沸石の合成(NaOH水溶液処理によるP型ゼオライトの製造)、土壤改良資材としての試験(山形県農事試験場において)、養豚・養鶏用飼料の混合材としての試験(山形県畜産試験場において)等いくつかの利用試験が行われると共に、製紙用クレー製造を主とする会社においては、製紙用クレーとしての利用をも研究し、企業としての製品の供給を行うことも可能とした。この製紙用クレーは、乾式粉碎と分級を主とするが、一時は湿式粉碎・分級および漂白を行いマシンコーティング用クレー(MCクレー, HiZクレー—商品名—)を製造した事もある。このように当地域のゼオライトは、その製品の種類の多種であることと生産量の多いこと(3,000~6,000トン/月)、さらに国内外でのゼオライト資源の製造法およびその利用法の開発面において多大な貢献を行っている。筆者も国外よりの天然ゼオライトの製造、利用関係者の見学については多くの配慮を願っている。

#### g. 福島県飯坂近郊東野地区

飯坂温泉西方東野において、モルデン沸石を主とするゼオライトを製造している。その生産量はそれ程大量ではないものと推定される。

#### h. 天栄地区

福島県猪苗代湖南方の羽鳥湖西北方においてモルデン沸石を主とするゼオライト製品を供給している。月産数百トンと推定され、農業用などの利用が行われている。筆者らの研究の当初ガス吸着用試料としての検討を行ったことがある。

#### i. 西会津地区

福島県会津地域南方の只見地区には沸石岩の分布がみられる。その一部では斜プチロル沸石を主とする沸石岩を建築石材として古くより使用されていた。最近西会津地区において採掘製品供給が企画されており、近く製品の供給が始められるものと推定される。

#### j. 大谷石産地

栃木県大谷地方で生産される大谷石は、建築用などの石材として古くより大量に供給されてきた。その大量の石材には斜プチロル沸石が含有され、石材としての成形にあたり発生する多量の石材切屑の利用も検討されている。その一つとしては、配合化学肥料の粒状成形物の固結防止剤としての利用が行われている。

#### k. 知多半島西南部地区

知多半島西南部には、その規模はそれ程大きくはないが、斜プチロル沸石を主とし、一部にはモルデン沸石も存在する沸石岩が分布する。その一部は農業用として採掘製品化が行われている。国内採掘地のすべてが“緑色凝灰岩地域”に分布するものであるが、当地区のみは“古瀬戸内地域”に賦存するものとして注目される。なお製品は、ベントナイトを混合する斜プチロル沸石を主成分鉱物としている。

#### l. 石見鉱山

島根県北西部には数ヶ所に沸石凝灰岩の分布地が存在するが、その一つとして、かつて黒鉱鉱床として稼行されていた三井金属鉱業系の石見鉱山において、現在は斜プチロル沸石を主とする沸石岩を坑内において採掘し、製品を供給している。月産百トン程度と推定される。土壤改良資材、水処理用などの用途に供給されている。

#### m. 馬路地区

島根県大田市西方、仁摩町仁摩、馬路間の沸石岩を採掘し、出雲市において製品にして供給している。

筆者らが、酸素・窒素発生装置用吸着材として、秋田県板戸地区のモルデン沸石の開発を始めた当時、冬期の供給の問題、地域的な問題等を考慮し、西日本での適当な吸着材の産地の開発を行った結果、当時広島県北部において“ろう石”を稼行中であった蔵内ろう石鉱業株式会社などとの共同調査を行い、当地の産出を明らかにし、その開発を行ったものである。その沸石凝灰岩の一部には、高純度のモルデン沸石が含有され、吸着材として良好である。現在は、出雲化学工業株式会社において採掘製品化され農業用、畜産用、水処理用等に供給されている。月産百～三百トンの生産が行われている。

以上、現在採掘稼行を行っている国内のゼオライト産地を示したが、なお筆者の調査にもれた地域も存在することも考えられる。いずれ又それらについては示すこととする。

次いで外国の産地とその需給状態につきその一端を示す。

#### a. 韓国

韓国東南の製鉄工業地区浦項の東南日本海沿岸地域は、新第三紀の火山源堆積層が発達し、沸石岩、ベントナイト等を産出する。その状態は未だ調査研究の不十分な場所も残されているが、我が国の島根県日本海沿岸の火山源堆積層との類似性が推定される。1960年代末より筆者らに対し韓国のゼオライトの産状、鉱物、利用に関しての研究連絡が求められ、今日迄数回の現地調査、共同研究が行われている。産出するゼオライトは、斜プチロル沸石が主であるが、一部にはモルデン沸石を多く含有するものもある。九龍浦(産地中北部にあたる)近郊においては、斜プチロル沸石を主とするものが、甘浦近郊(産地中南部にあたる)においては、モルデン沸石を主とするものが採掘され農業用、水処理用などに出荷されている。いずれも続成作用による成因が考慮される。

#### b. 中国

中国における沸石岩の産状に関する研究も最近はやや進展し、数年前より研究交流が行われている。筆者のもとには内蒙古自治区烏拉特別旗、黒龍江省嫩江県および浙江省縉雲県仙都産出の試料がとどけられ、研究を行った。前者二産地の試料は、斜プチロル沸石を主とするもので、後者の試料は、モルデン沸石に斜プチロル沸石が伴うものである。また筆者は、1983年中国科学院より招かれ訪中を行った折、縉雲県の沸石産地を調査する機会を得、多くの知見

を得てその結果を国内外において報告したが、当地の中国人以外の見学調査はこれが最初であった。中国においては、特にこの三地区において沸石岩を採掘し、粉碎製品として出荷するようである。特に筆者が見学を行った産地においては、農業用製品を製造し、試験的に出荷を行っている。さらに別の機会に、四川省峨眉の地質産部産総合利用研究所を訪問した折、同ゼオライトを用いて地下湧水に含有されるアルカリ、希土類などを抽出する際に利用するイオン交換体としての基礎研究結果の報告を受けた。なお中国における研究によれば、沸石岩の産地は数十ヶ所におよぶと報告されている。

#### c. 欧州

欧州大陸南東地域には、火山源の堆積岩を構成する沸石の産出国が多い。すなわち風化生成の含沸石凝灰岩の産地、南イタリア地方がその一例であって、沸石岩の成因の項で述べたように風化作用による沸石岩が建築材として利用される場合である。その他の場合としては酸性火山岩、流紋岩および石英安山岩の凝灰岩、角礫凝灰岩が埋没続成作用を受け沸石岩を形成する例があげられる。

その一つはチェコスロバキヤ東南部コンツエ西方 Miharovic 地方の二・三ヶ所に斜プチロル沸石を主とする沸石岩が産出するが、その一ヶ所ではその利用の基礎的研究を行い、約1万トンを採掘試験品として製造し農業用、水処理用などの研究が行われている。その一端は1984年10月スロバキヤ、ハイテラにおいて開催された“天然ゼオライトの利用に関するシンポジウム”においても報告されたもので、今後の同産地のゼオライトの利用の発展が期待される。

ハンガリーにおいては、その北東部トカイ山地の酸性火山岩源の凝灰岩の沸石岩化が観察される。その産地四ヶ所において採掘が行われ斜プチロル沸石を主とするゼオライトが農業用などに利用されるが、一産地においてはモルデン沸石を主とし、同様の利用が行われている。地質学的な構造としては、チェコスロバキヤの産出地域とは大略一つの帯に属するものと考えられるが、さらに此の沸石岩帯はその東南方のルーマニアの沸石岩地域と連続するものと考えられる。

ブルガリヤの東南部 Kuldjari 地域およびその東方一帯は広地域にわたり酸性火山岩質凝灰岩が発達し、その一部は沸石岩を形成する。その沸石岩の産出地は多数みられるが、その鉱物は斜プチロル沸石

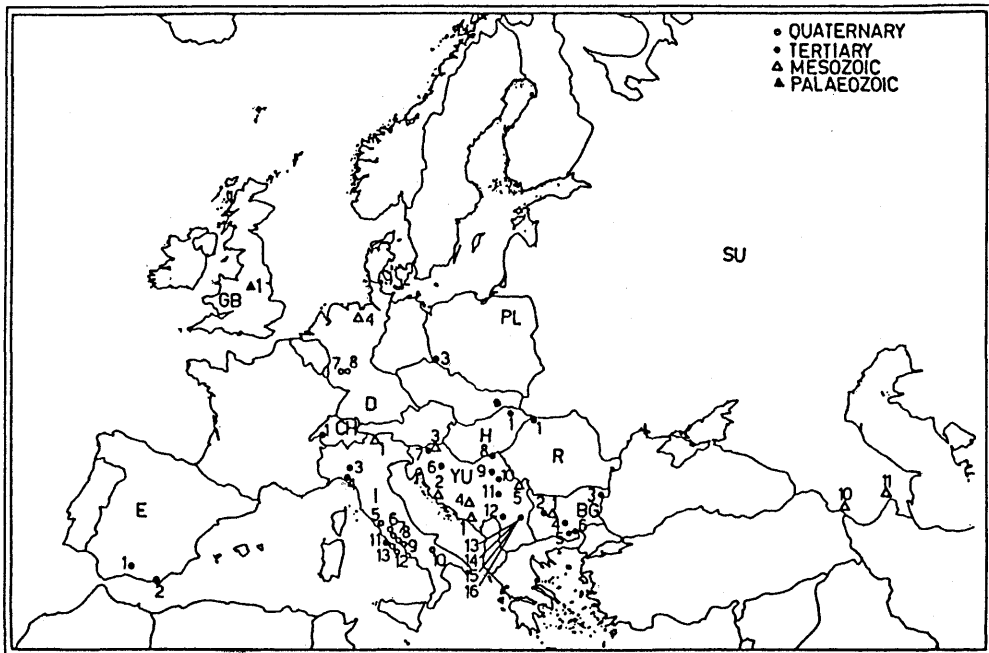


図4 ヨーロッパにおける火山噴出物源の沸石岩の分布図  
(Gottardi, 1978 による)

を主とするものであるが、一部にはモルデン沸石の産出も明らかにされている。ゼオライトの採掘および製品の供給は Kuldjary 東方の産地において行われ、斜プチロル沸石より構成されており、その生産量は月間1万トンに近いものと推定され、その多くはセメント混合材として利用されているが、その一部は養豚などの飼料混合材、農業用などにも使用されている。同国におけるゼオライトの利用に関しては、日本における利用法を導入する例もあり、筆者らとも密接な研究および情報の交流が行われている。

またこの沸石岩はそれより東南方向すなわちトルコ北部、さらにギリシャ北部地域の産地に関連をもつものとも推定される。

ユーゴスラビア西部スロベニア地方には石英安山岩質凝灰岩の分布がみられ、その一部はベントナイト層および沸石岩に変化する。このベントナイトは数ヶ所で採掘されるが、斜プチロル沸石も一ヶ所 Zaloška Gorica において採掘を行いセメント混合材として利用されている。その量は月産約1万トンであるがさらに高級な利用法の研究につき興味を持たれている。

欧州地域においてさらに他の国にも沸石岩の産出が知られているが、筆者の知見としては不十分な点が

多いので、新しく情報を得た折に報告を行うこととしたい。

#### d. 米 国

米国における沸石岩の産出は鹹湖堆積物としての成因の場合が多く、沸石の種類としては斜プチロル沸石、モルデン沸石、菱沸石、方沸石、エリオン沸石、十字沸石などその種類は豊富である。これらの沸石としては二・三ヶ所での斜プチロル沸石、モルデン沸石、菱沸石などをそれぞれ一ヶ所において採掘を行う。なお参考のため沸石の一種斜プチロル沸石の産地を示す。斜プチロル沸石は養魚場における使用水の浄化用および内陸の都市における廃水のアンモニウムイオン処理材、一部では農業用として、菱沸石はガス吸着材として、また一部のゼオライトは触媒用などとして利用する。ただし我が国における斜プチロル沸石、モルデン沸石の供給量に比較した場合その量は著しく少量である。

北・南アメリカ大陸においては米国の他にアラスカ、メキシコ、キューバ、アルゼンチンなどより沸石岩の産出が知られているが今回はその説明を省略する。

#### II-2 ゼオライトの利用例

ゼオライトの利用にあたってはその特性である、

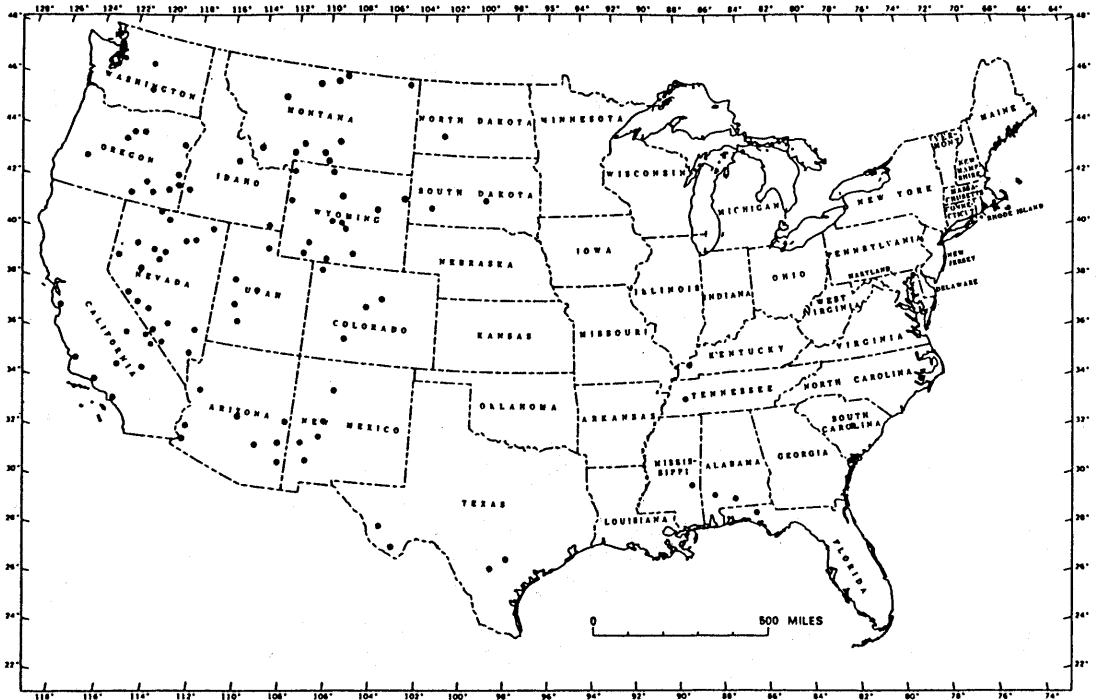


図5 米国における沸石岩の分布図(斜プテロ沸石の例, Sheppard, 1971 による)

モレキュラーシーブ作用(吸湿性を含む), 陽イオン交換性, 触媒作用, 低硬質などを利用するものである。それらの一部につき概説する。

a. モレキュラーシーブ作用

ゼオライトの特性の一つであるがモルデン沸石においてその性質が良好である。図6に  $N_2$  ガスおよび  $CO_2$  ガスの吸着量に関する結果をモルデン沸石の  $Na_2O$  の含有量との関連において示す(Minato et. al., 1978 a)。特に  $Na_2O$  の含有量の多い板戸産のゼオライトを吸着材として使用した酸素発生装置\*<sup>3</sup>(乾燥空気中の  $N_2$  ガスを吸着し, アルゴンを含む酸素を供給する), 窒素発生装置\*<sup>3</sup> は筆者らにより報告され(Minato et. al., 1978 b) 国外よりも興味を持たれているがその実例をゼオライトの使用量と共に表1に示す。この酸素発生装置は鋳物用キューボラの助燃用などの利用も行われたが, さらに都市下水処理の活性汚泥法に空気曝気に代わり酸素発生装置による酸素曝気法を用い, 高能率の都市下水処理が可能となり, 人口急増の都市の環境保持に貢献しつつある。空気法, 酸素法の比較を表2に示す。米国においては菱沸石を  $CO_2$  吸着剤として利

\*<sup>3</sup> PSA方式によるものである。

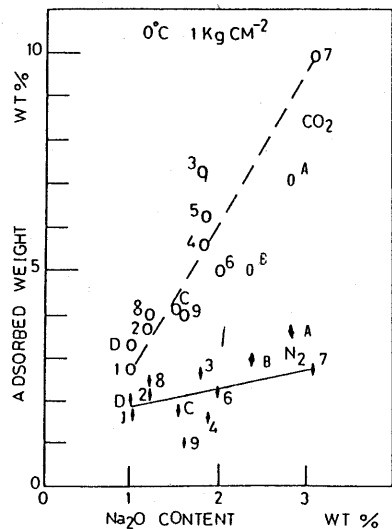


図6 モルデン沸石およびモルデン沸石岩による  $N_2$  ガスおよび  $CO_2$  ガスの吸着量(産地名は省略する, Minato, et. al., 1978)



表1 板戸産モルデン沸石を使用した酸素発生装置  
および窒素発生装置の実例

Type	Volume per hour	O <sub>2</sub> content of product	Weight of zeolite per column
LP015	15 l	50 %	200 g
SP30	300 l	90 %	3.5 kg
SP60	600 l	90 %	8 kg
SA10	1000 l	90 %	8 kg
SA30	3 m <sup>3</sup>	90 %	30 kg
SA50	5 m <sup>3</sup>	90 %	64 kg
LC30	300 m <sup>3</sup>	70 %	13 T

Nitrogen generators			
Type	Volume per hour	N <sub>2</sub> content of product	Weight of zeolite per column
NT15	150 l	99.5 %	1.2 kg
NA30	3 m <sup>3</sup>	99.5 %	30 kg
SB10	10 m <sup>3</sup>	99.9 %	64 kg
SA15	15 m <sup>3</sup>	99.9 %	84 kg
SB30	30 m <sup>3</sup>	99.9 %	180 kg
NC10	100 m <sup>3</sup>	99.9 %	1.8 T

表2 都市下水処理についての従来法と  
酸素法の比較

	空気曝気法*	酸素曝気法
全反応槽の容積 (幅 6.4m×長さ30m ×深さ4m - 4槽)	3,072m <sup>3</sup>	3,072m <sup>3</sup>
汚水処理量	12,000m <sup>3</sup> /日	24,000m <sup>3</sup> /日
一行程必要時間	約6時間	約3時間
使用電力**	0.21kWH/m <sup>3</sup>	0.11kWH/m <sup>3</sup>

\* 設備としては表示の他に沈殿池を必要とする。

\*\* 空気法では送風電力を含み、酸素法では酸素発生装置(120m<sup>3</sup>/時, 85%酸素)の電力を含むものである。

用する。その例はロスアンゼルス市でみられ、市外において塵埃処理場で塵埃を地下に埋め、その分解により発生するメタンガス中よりCO<sub>2</sub>を吸着除去して可燃性ガスを得、これを都市ガスへ混合利用する場合である。

#### a' 乾燥材

ゼオライトのガス吸着性として最も強力なガス体は水蒸気であるため、その乾燥材としての利用例は多い。すなわちガス状物質の脱湿材および食品などの乾燥材としての利用であるが、吸湿量は他の乾燥材、例えばシリカゲルに比して少ないが、乾燥度は高いことが特徴である。

#### b. イオン交換性

斜プチロル沸石のもつアンモニウムイオンに対する高い交換能が利用される場合として、米国の内陸部にある都市の下水中のアンモニウムイオンの処理、養魚場における用水の処理などの利用が行われている。養魚用の水処理材としては、国内においては家庭用の観賞用魚の飼育の場合もあげられる。また図7には金属鉱山の酸性坑内廃水中の重金属イオンの交換除去の実験例を示すが、良好な結果がみられる。この場合はイオン交換時間の短いモルデン沸石の利用が良好である。

#### b' 土壌改良材

ゼオライトのイオン交換性の利用法の一つとして、斜プチロル沸石を主とする製品の土壌改良材としての利用がある。これは、この沸石粒および粉末を水田、畠土壌に混合し、地力の消耗した土壌のイオン交換能を補充し、保肥力を向上させる目的のため使用するものである。特に土壌のイオン交換能が10 meq/100 g 以下の場合、その効果が大きい。この用途としては、特に最近ゴルフ場の芝の育成のためにも使用されて有効である。なお水田への利用試験例を図8に示す。

さらにこの利用例に関連する用途として、水稻の機械植の苗床用土壌混合材として、ベントナイトを混合するゼオライト粉末製品の利用がある。その配

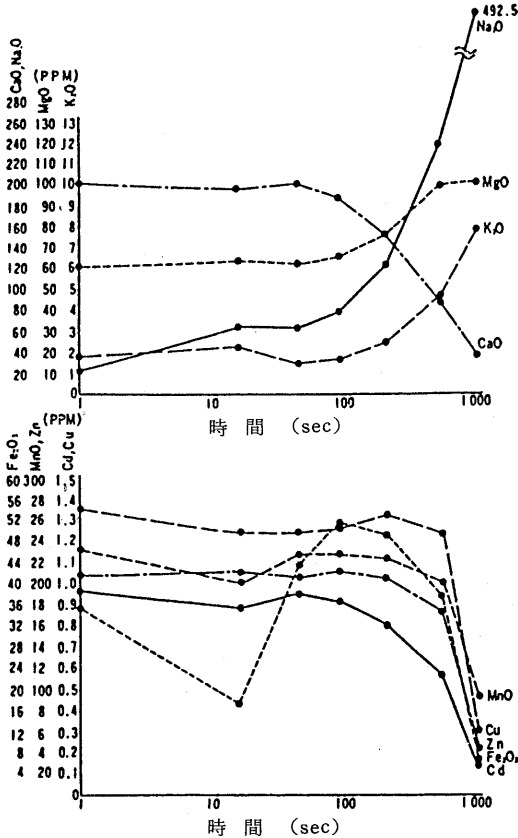
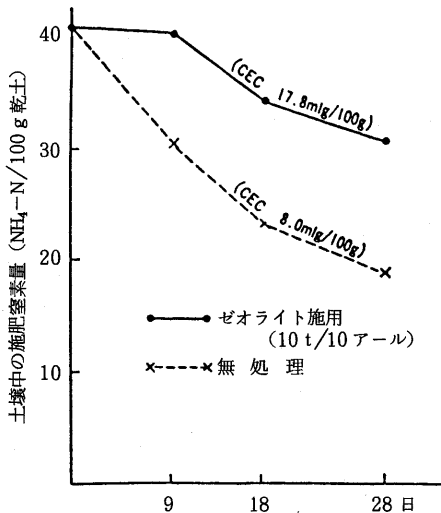


図7 馬路産モルデン沸石による坑内廃水の処理状態



ゼオライト客土にともなう水田土壌の C.E.C. および施肥窒素量の経日変化 (土壌中の水の縦滲透度は1.35cm/日)

図8 水田土壌のゼオライト投入による補肥力の増加(山形県の例を渡辺裕の資料により示す)

表3 田植機に使用する苗床の土壌組成の一例

Material	wt %
Paddy soil	22
Field soil	18
Loam and/or mountain soil	48
Zeolite	13
Fertilizer mixture	1.5 g / 1.5 - 2 kg
(N : K <sub>2</sub> O : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1 : 1 : 1)	

合例を表3に示す。

c. 脱臭材

ゼオライト類のガス体の吸着作用およびイオン交換性の総合利用法として、その脱臭効果を用いる場合もある。特に斜プチロル沸石のアンモニアガスおよびそのイオンの吸着と保持力は有効に利用される。この作用にはまた悪臭の原因となるガス類に対する反応も推定される。手近な利用としては、冷蔵庫の脱臭などもあげられるが、鶏舎、豚舎などの家畜飼育場の脱臭および排泄物の処理用などの利用がある。

c'. 含有機物肥料の製造

養鶏に関連して発生する鶏糞の処理用として斜プチロル沸石の粉末および粒状物の混合体を使用し、鶏糞の乾燥とその後の空気の流通を促進し、混合体の発酵を行い無臭の有機物ゼオライトの混合肥料の製造が行われる(湊, 1983)。この方法では湿った鶏糞7に対しゼオライト3の重量での混合が一例であるが、なお鶏舎内の脱臭にゼオライト粉末を使用することと合せ利用して、鶏舎近くの環境改善の効果も認められている。なお同様な利用は養豚、牛舎への利用も試みられ、効果があげられている。またこの養鶏用ゼオライトの利用に関しては、米国西海岸地域でも注目され、その技術の導入を日本からのゼオライトの供給をも含め検討が行われつつある。

d. 家畜用飼料の混合材

養豚飼料用としての微粉末、養鶏飼料用としての粒状物の利用が考案され、ブルガリヤ、韓国などでも実用されている。特に幼豚、雛鳥の健康状態の保持のため、良好な結果が報告されている。その混合量は3~5%以下とされている。

e. 製紙用クレー

ジークライト工業株式会社において、板谷工場浦の山産の高白色度斜プチロル沸石を用いて開発された利用法である。特徴としては、その白色度および軟質であること、さらに製紙用として用いた場合の印刷特性が良好であること、および紙の不透明度の

高いことなどがあげられる。乾式粉碎・分級品が主体であるが、一時は湿式処理を行い、漂白行程も用い高級MCクレーを製造していた。

その他ペット用の排泄物処理用(猫砂—通称)、触媒用その担体用などいくつかの利用例もあげられているが省略することとする。

## むすび

以上天然産ゼオライトの成因、その生産さらにその特性を生かした利用例を示したが、天然産の特質としては、多量に安価な製品が安定した性質のもとに供給されることがその重要な点である。また粒状製品として利用する場合の機械強度の点において勝れていることである。特にイオン交換体として水中で使用する場合の強度は重要な利点である。なおこの報文の性質上、詳細な資料は省略してあるので、示してある文献などを参考にさせていただきたい。

この興味深い鉱物—沸石類—の利用のますます発展することを期待しつつ項を終えることとするが、おわりにあたり、多くの共同研究をお願いした方々に紙面をかり厚く御礼を申し上げると共にさらに種種御教示をいただきたく御願ひするものである。

## 文 献

- Breck, D. W.; Recent advances in zeolite science. Molecular Sieve Zeolites-I, 1-91, *Advances in Chemistry Series 101*, American Chemical Society, 1971.
- Breck, D. W.; Zeolite Molecular Sieves. 740-743, John Wiley & Sons, New York, 1973.
- Hay, R. L. & Iijima, A.; Nature and origin of palagonite tuffs of the Honolulu Group on Oahu, Hawaii. *Geol. Soc. Am. Mem.*, 116, 331-376, 1968.
- Iijima, A. & Utada, M.; Zeolites in sedimentary rocks, with reference to the depositional environments and zonal distribution. *Sedimentology*, 7, 327-357, 1966.
- Iijima, A. & Utada, M.; A critical review on the occurrence of zeolites in sedimentary rocks in Japan. *Jap. Jour. Geol. Geogr.*, 42, 121-124 1972.
- 湊 秀雄, 高野幸雄; "Potassium clinoptilolite" の産出について. *粘土科学*, 4巻, 12-23, 1963.
- 湊 秀雄; ゼオライト資源とその利用. *高圧ガス*, 5巻, 536-547, 1968.
- 湊 秀雄; ゼオライトの応用, 資源とその利用. *セラミックス*, 10巻, 941-957, 1975.
- 湊 秀雄; 天然ゼオライトとその応用. *耐火物*, 32巻, 431-441, 1980 a.
- 湊 秀雄; 堆積岩中の沸石類について(成因の鉱物化学). *岩鉱特別号第2号*, 105-113, 1980 b.
- 湊 秀雄; 最近の天然ゼオライトの利用状況. *学振協力会報*, 39号, 2-6, 1983.
- Minato, H. & Utada, M.; Zeolites. *Clays of Japan*. 121-134, *Geol. Surv. Japan*, 1969.
- Minato, H. & Utada, M.; Clinoptilolite from Japan. *Molecular Sieve Zeolites-I*, 311-316, *Advances in Chemistry Series 101*, American Chemical Society, 1971.
- Minato, M. & Tamura, T.; Production of oxygen and nitrogen with natural zeolites. *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*. Ed. L. B. Sand & F. A. Mumpton, 509-516, Pergamon Press, Oxford, 1978 b.
- Minato, H. & Watanabe, Y.; Adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gases on natural zeolites and its theoretical interpretation. *Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, 28, 135-141, 1978 a.
- Minato, H.; Recent developments in the use of zeolites in Japanese agriculture and aquaculture. Abstract for "Zeo-Agriculture '82" in Rochester, New York, 27, 1982.
- Minato, H.; Utilization of natural zeolites with their mineralogy, especially for clinoptilolite. *Proceedings for "Slovzeo '84" Czechoslovakia, Part II*, 9-17, 1984.
- Murray, J. & Renard, A. F.; Deep-sea deposits. Volume 5 of reports of the Voyage of H.M.S. Challenger during 1873-76, Deep-sea deposits, Volume 5. Eyre & Spottiswoode, London, 1891.
- Scherillo, A. & Porcelli, C.; Guide to the tuff deposits on the Napolitan Volcanic Region. 5th Int. Conf. Zeolites, Napoli, 1980, 1-28, 1980.
- Sheppard, R. A. & Gude 3rd, A. L.; Distribution and genesis of authigenetic silicate minerals in tuffs of Pliocene Lake Tecopa, Inyo County, California. *U.S. Geol. Surf. Prof. Pap.*, 597, 1968.
- Surdam, R. & Sheppard, R. A.; Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*. Ed. L. B. Sand & F. A. Mumpton, 145-175, Pergamon Press, Oxford, 1987.
- Utada, M.; Zeolite zoning in the Neogene pyroclastic rocks of Japan. *Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, 21, 189-221, 1965.