

《 総 説 》

天然鉱物シリーズ (1) clinoptilolite と heulandite

東北大学 金属材料研究所・杉山和正

東京大学 大学院理学系研究科・荻原成騎

1. はじめに

天然ゼオライト鉱物には80種類以上もの種*が報告されている。天然ゼオライトは地質学的には豊富に産する鉱物ではないが、重要な鉱物資源であることから詳細な研究が行われてきた。本シリーズでは、clinoptilolite, mordenite, ferrierite, laumontite および natorolite など、今般工業的に応用されている天然ゼオライトに関する鉱物学的知見を数回にわたってまとめてみたい。今回は、clinoptilolite と heulandite をとりあげることとする。なお、clinoptilolite および heulandite の和名は、斜プチロル沸石および輝沸石であるが、前者は英名の発音と著しく異なるので本稿では英名を使用することとする。

2. ゼオライト鉱物

Smith²⁾は、天然ゼオライト鉱物に関するいくつかの条件を提唱している。

- (1) 四面体 TO_4 によって3次元骨格構造が形成されており、四面体の半分以上がSiおよびAlによって占有されている。
- (2) 骨格構造密度 (1000 Å³あたりの酸素四面体の個数) が20以下であり、6員環以上の大きなリングによって囲まれる隙間のある構造をもつ。
- (3) 骨格構造以外の要素として、陽イオンおよび水などを含有する。

ゼオライトの化学組成は、 $M_xD_y[Al_{x+2y}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}] \cdot mH_2O$ (M: monovalent cation; D: divalent cation) と表すことができる。かぎ括弧はマイナスの電荷を帯びている骨格構造の化学組成を示し、その他は骨格構造のマイナス電荷を保障する陽イオンと陽イオンに配位する水分子である。そして一般的な天然ゼオライトでは、Na および K が一価の陽イオンMとして含まれ、Ca, Mg, Sr および Ba が二価

の陽イオンDとして含まれ、Fe, Li, Be, Cs, Cu および Pb などの陽イオンが含まれるのは極めて特別である。ゼオライト鉱物は広範囲の化学組成を許容し、Si のモル数が Al のモル数より大きいという Lowenstein 則が唯一の化学組成の制約である。また、ゼオライト鉱物は TO_4 四面体がすべての頂点酸素原子を共有しながら3次元骨格構造を形成しているものを基本とするが、maricopaite $Pb_7Ca_2[Al_{12}Si_{36}(O,OH)_{100}] \cdot nH_2O$, partheite $Ca_8[Al_{16}Si_{16}O_{60}(OH)_8] \cdot 16H_2O$ および roggianite $Ca_2[Be(OH)_2Al_2Si_4O_{13}] \cdot <2.5H_2O$ などは例外であり、終端OH基をもつ四面体を有している。

ゼオライトの化学組成は非常に複雑であり産地によって大きく変動するため、その分類には結晶構造のデータが不可欠である。一般的な分類として、骨格構造を三つの英文字によって表す方法があり、天然ゼオライトの骨格には38種類のコードが対応している。たとえば、同じ骨格構造をもつ heulandite と clinoptilolite は HEU というコードで分類する。また、natorolite, mesolite, scolicite および gonnardite もまた同じ骨格構造であるため、NAT というコードで表す³⁾。この分類は、ゼオライトのイオン交換能や新規な空隙構造の開発に興味ある研究者にとっては便利であるが、ゼオライトを天然鉱物として扱う鉱物学者や地質学者にとっては内包される陽イオンの情報が欠如しているという不都合がある。このほかには、ゼオライト骨格構造の構成単位となる secondary building units (SBU) を用いる方法もある。SBU は、流行の言葉をつかうと“アトムクラスター”とか“中距離領域構造”と称してもよいかもしれないが、ゼオライトの骨格構造を何種類かの SBU の結合として整理することができる便利な構造単位である⁴⁾。

地質学者や鉱物学者は、結晶構造的な情報に歴史

的な経緯をも考慮したうえで、ゼオライト鉱物を分類することが多い。具体的にはSBU分類に鉱物グループ名や結晶形態の特徴を併記する分類法が一般的であり、表1に示すようにSBUの分類に加えて fibrous zeolite, mordenite group とか heulandite group などのグループ名を併記している⁵⁾。ちなみに、本稿で扱う clinoptilolite および heulandite は、骨格構造の分類では HEU, SBU の分類では $T_{10}O_{20}$

表1 Zeolite Classification Scheme ⁵⁾ **

fibrous zeolites (T_5O_{10})

natorolite, tetranatorolite, paranatorolite, mesolite, scolecite thomsonite, edingtonite gonnardite

single connected 4-ring chains (single 4-ring)

analcime, wairakite, viséite, hsianghualite, laumontite, leonhardtite, yugawaralite, roggianite

doubly connected 4-ring chains

gismondine, garronite, amicite, gobbsinite, phillipsite, harmotome, merlinoite, mazzite, paulingite

6-rings (single & double 6-rings)

gmelinite, chabazite, willhendersonite, levyne, erionite, offretite, faujasite

mordenite group (T_8O_{16})

mordenite, dachiardite, epistilbite, ferrierite, bikitaite

heulandite group ($T_{10}O_{20}$)

heulandite, clinoptilolite, stilbite, stellerite, barrerite, brewsterite

unknown structure

cowlesite
goosecreekite
partheite

そして鉱物学的分類では heulandite グループということになる。

3. $T_{10}O_{20}$ SBU をもつ天然ゼオライト

6種類のSBUのうち、 $T_{10}O_{20}$ 基本構造単位の連結によって3種類の骨格構造HEU, STIおよびBREが形成され、対応する天然鉱物として heulandite (HEU) $(Na,K)Ca_4[Al_9Si_{27}O_{72}]24H_2O$, clinoptilolite (HEU) $(Na,K)_6[Al_6Si_{30}O_{72}]20H_2O$, stilbite (STI) $NaCa_4[Al_9Si_{27}O_{72}]30H_2O$, stellerite (STI) $Ca_4[Al_8Si_{28}O_{72}]28H_2O$, barrerite (STI) $Na_8[Al_8Si_{28}O_{72}]26H_2O$ および brewsterite (BRE) $(Sr,Ba,Ca)_2[Al_4Si_{12}O_{32}]10H_2O$ が発見されている。図1に、heulandite (HEU), barrerite (STI) および brewsterite (BRE) の骨格構造のb軸投影図を示す。いずれの骨格構造も、 $T_{10}O_{20}$ が(010)面内で交差結合する比較的密度の高い層状構造を形成しており、これらの層状構造がb軸に垂直な鏡面对称の関係で連結し3次元立体構造を形成する。これらのゼオライトの結晶構造や化学組成は若干複雑ではあるが、物理化学的特性の理解に大切なトンネル (channel) 構造の理解は容易である。前述の議論によって、HEU, STI および BRE 骨格構造のchannelは、層状ユニットを連結する TO_4 四面体の間に存在することになり、(010)面内にあることは自明である。また、このグループに分類できるゼオライトの結晶構造が、 $T_{10}O_{20}$ が(010)面内に連結する密度の高い層状ユニットの連結として理解できることは、天然に産する結晶形態が板状を示し完全な(010)へき開を示す形態学的特徴と対応する。同時に、HEU, STI および BRE いずれの骨格構造も、層状ユニットの厚さの2

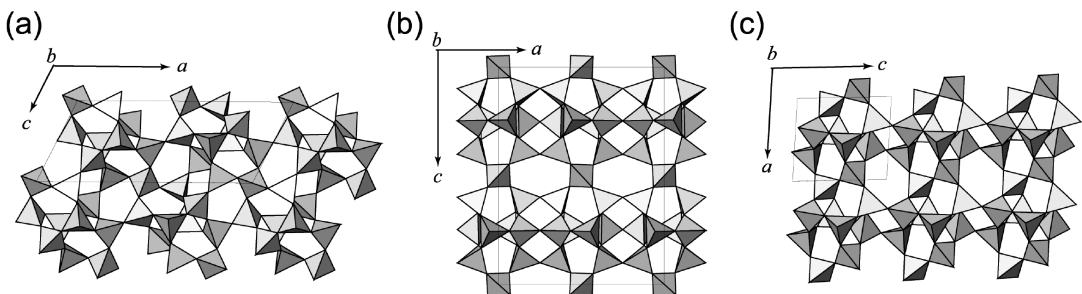


図1 The framework structures of (a) HEU, (b) STI and (c) BRE composed of the secondary building units of $T_{10}O_{20}$

倍 (約 18 Å) の b 軸周期を持つことになる。

4. clinoptilolite および heulandite の化学組成と分類

火山岩の空隙に時には数 mm サイズの大きな結晶として観察される heulandite は、1822 年英国の鉱物学者 Heuland にちなんで命名された⁶⁾。一方、変質した凝灰岩など地球上で膨大量存在する数 μm サイズの clinoptilolite は、かなり後の 1923 年 Schaller⁷⁾ によって命名されており、mordenite (ptilolite) に類似する化学組成および単斜晶系であることが、その名前の由来である。その後、Hey & Bannister⁸⁾ の X 線回折実験によって、Schaller の分類した clinoptilolite が Si 成分に富む heulandite であることが報告されて以降、骨格構造は同じではあるが、産状、熱的な挙動や化学組成が異なるこれらの鉱物に関する研究が盛んに行われてきた。

clinoptilolite および heulandite の分類法に関しては、これまでいくつかの方法が提案されてきたが、古くは以下の 3 項目が基準であった。

- (a) channel 構造に位置する陽イオン⁹⁾
- (b) 熱的安定性¹⁰⁾
- (c) 骨格構造の化学組成¹¹⁾

そしてたとえば clinoptilolite と分類するためには、(a) $(\text{Na} + \text{K})/\text{Ca} > 1$, (b) 450 °C の熱処理を行っても結晶構造が安定である、(c) $\text{Si}/\text{Al} > 4$ という三つの条件が必要であった。その後、天然鉱物や陽イオン交換をした鉱物の熱処理実験を通じて、熱処理に伴う構造安定性は $(\text{Na} + \text{K})/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba})$ 比および Si/Al 比と強い相関があることや典型的な clinoptilolite や heulandite の中間的な脱水挙動を示す鉱物 (heulandite II) があることが指摘されるなど複雑な分類を余儀なくされた歴史がある。しかし現在では、IMA (International Mineralogical Association) の鉱物命名委員会によって、heulandite は $\text{Si}/\text{Al} < 4.0$ の鉱物、clinoptilolite は $\text{Si}/\text{Al} > 4.0$ の鉱物と分類することになっている。そして、さらに最も多く含まれる陽イオンを付記した clinoptilolite-K あるいは heulandite-Ca などを正式な鉱物種名として使うこととしている。

本稿では、clinoptilolite および heulandite の化学組成に関する最近の研究結果の概要を図 2 に示す。Boak *et al.*¹²⁾ や Nakamuta¹³⁾ は、clinoptilolite と heulandite の化学組成には “clinoptilolite trend” お

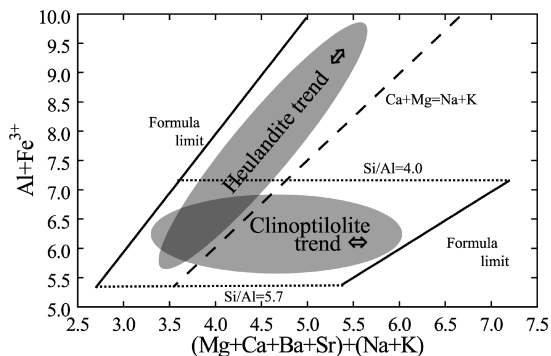


図2 Chemical composition map for clinoptilolite and heulandite

および “heulandite trend” の 2 種類の元素置換メカニズムがあると報告している。“clinoptilolite trend” は、 $4 < \text{Si}/(\text{Al} + \text{Fe}) < 5.7$ に存在する $\text{Ca}_{0.5} \Leftrightarrow \text{Na}, \text{K}$ 元素置換メカニズムであり、一方 “heulandite trend” は、 $\text{Si} \Leftrightarrow \text{Ca}_{0.5}\text{Al}$ および $\text{Si} \Leftrightarrow \text{NaAl}$ の元素置換メカニズムである。この 2 種類の元素置換メカニズムは、clinoptilolite および heulandite の存在領域に加えて両者の中間的な熱挙動を示す鉱物の存在領域も説明可能である。図 2 に明らかなように、“clinoptilolite trend” および “heulandite trend” は、IMA で規定される clinoptilolite および heulandite 領域内で成立し、clinoptilolite と heulandite の中間的な熱挙動を示す鉱物は二つのトレンドの共通領域に存在する。Brish & Boak¹⁴⁾ は、このような元素置換メカニズムを踏まえて、中間的な熱挙動を示す鉱物は、生成環境の変動などによって生成した clinoptilolite/heulandite の混合物や両者の罍帯構造である可能性を指摘しているが、詳細は今後の研究課題である。

5. clinoptilolite および heulandite の結晶構造

5.1 clinoptilolite および heulandite の結晶構造の特徴

Hey & Bannister⁸⁾ が、clinoptilolite および heulandite が同じ結晶構造で連続的な化学組成を持つことを指摘して以来、これら 2 種類の鉱物の化学組成と熱的な性質の関係を解明するため多くの研究が行われてきた¹⁵⁻²⁰⁾。

通常、clinoptilolite および heulandite は、空間群 $C2/m$; $a \approx 17.7$, $b \approx 17.8$, $c \approx 7.4$ Å, $\beta \approx 116.4^\circ$ の単斜晶系に属する鉱物であると記載する***。図

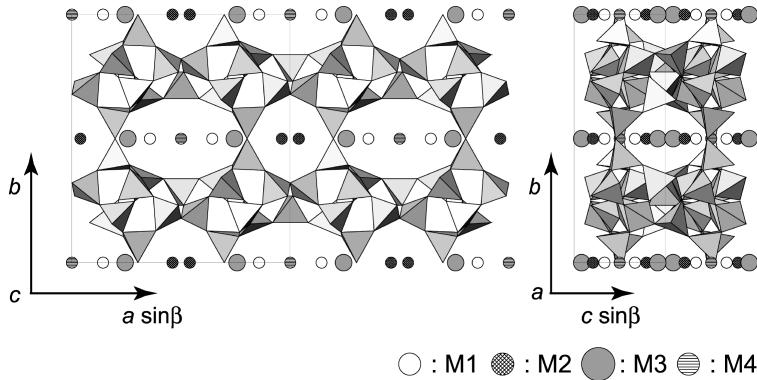


図3 The framework structure of clinoptililite. (a) c -axis projection, (b) a -axis projection. Since M1, M3 and M4 sites are sufficiently close that they cannot be occupied simultaneously and such statistical distribution is not realized in this figure. The positions of water molecules are ignored, also

3に、clinoptililiteおよびheulandite共通のHEU骨格構造および天然鉱物に観察された陽イオン席を示す。HEU骨格構造には、 c 軸に平行な10員環のchannel A（開口径 3.0×7.6 Å）、8員環のchannel B（開口径 3.3×4.6 Å）および a 軸に平行なchannel C（開口径 2.6×4.7 Å）が存在する。これらのchannelは、(010)面内で交差し、多種多様な交換可能な陽イオンや水分子を内在する。陽イオン席には、NaおよびCaが分布するM1席およびM2席、Kなどの大きな半径の陽イオンが存在するM3席およびMgが占有するM4席がある。Caに富むheulanditeでは、M1およびM2席にCaが卓越し、NaおよびKに富むclinoptililiteにおいては、NaはM1席およびM2席またKはM3席を好む。そして、M1、M2およびM3席は、骨格構造の酸素原子および水分子と結合しているが、Mgに占有されるM4席は水分子のみに囲まれている。最近の天然heulanditeの構造研究²¹⁾においても、M1、M2およびM3席の存在は確認されており、天然ゼオライトの陽イオン分布に関しては上記の特徴が常に成立すると考えても問題はない。しかし、陽イオン交換したゼオライトの場合は、前述のM1からM4席以外の陽イオン席も報告されており複雑である。

以下、HEU骨格構造のSi/Al分布に関して若干のコメントを付記する。X線回折では原子番号の近接するAlおよびSiの分布を直接決定することはできないので、天然ゼオライトの場合、単結晶構造解析によって得られた原子間距離に基づき骨格構造の

Si/Al分布を決定するのが普通である²²⁻²³⁾。空間群 $C 2/m$ で記載されるHEU骨格構造では、T1からT5まで5種類の酸素四面体があり、特にT2席にAlが濃集すると報告されている。そして、空間群 $C 2/m$ を選択する場合、Lowenstein則によって最もAlが濃集するT2席の占有率は50%以上になることはない。しかし、Csでイオン交換したheulandite²⁴⁾およびCdでイオン交換したheulandite²⁵⁾の構造解析結果などには、より対称性の低い規則に従ってAlが分布する可能性があることが報告されている。この解析結果は、Alに富むheulanditeの骨格構造の対称性に対して、十分な注意が必要であることを強く示唆している。今後、中性子回折など直接的にSi/Al分布を決定する実験的な試みが進展して、この問題を解決する決定的な実験結果が得られることが期待される。また、heulanditeの大きな結晶には、Si/Alの秩序配列の相違に基づく三斜晶系と単斜晶系の分域構造の存在が光学顕微鏡およびX線回折によって指摘されていることも付記しておく²⁶⁾。

5.2 脱水に伴うclinoptililiteおよびheulanditeの構造変化

ゼオライトの骨格構造は、多種多様な陽イオンおよび水分子を含有し、温度や水蒸気分圧の関数として変化する。一般に、脱水に伴うゼオライトの構造変化は、次の3種類に分類できる²⁷⁾。

- (1) 可逆脱水反応で、陽イオンや水分子の再配列が生ずるが、骨格構造や格子定数はほとんど

変化しない。

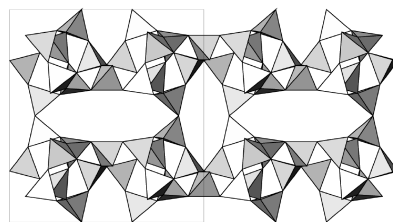
- (2) ほぼ可逆的な脱水反応であるが、骨格構造に変化をもたらす格子定数にも明らかな変化が観測できる。
- (3) 低温では可逆的な変化ではあるが、脱水反応が完了する前に骨格構造の破壊をもたらす非可逆的な構造変化が観測できる。

空隙に存在する陽イオンの種類は、脱水に伴う構造変化に大きな影響を与えることがあり、clinoptilolite および heulandite はこの場合に相当する。実際、K でイオン交換した clinoptilolite **** がグループ(1) に分類できるのに対して、Na でイオン交換した clinoptilolite は 300 °C までの熱処理によって約 8 % の体積変化が観測されグループ(2) に分類される²⁸⁾。一方、高温において骨格構造が破壊するグループ(3) に属する heulandite に関しても、K でイオン交換した heulandite は 300 °C までに 6 % の体積変化しか示さず、完全に脱水しても骨格構造は破壊されないことが知られている²⁹⁾。

典型的な clinoptilolite の脱水に伴う構造変化はグループ(2) に分類できる^{30,31)}。脱水反応は、陽イオンとは直接結合しない水分子などに始まり、脱水の進行に伴い M1, M2 および M4 席の陽イオンは M3 席に移動し、最終的には M2 および M3 席のみに陽イオンが分布する。Koyama & Takeuchi¹⁸⁾ は、clinoptilolite が熱的に安定である理由に関して、イオン半径の大きな陽イオンが占有し骨格構造を内側から支えるように位置する M3 席の存在を重要なポイントとして論じていた。実際、脱水した clinoptilolite には、大きな陽イオンが占有する M3 席が存在し、M3 が位置する channel 構造の変形も小さいので、Koyama & Takeuchi の説は熱的安定性の理由のひとつであると考えられる。しかし、Armbruster & Gunter³⁰⁾ が議論しているように、Si に富む clinoptilolite には、骨格構造と相互作用の大きな M2 席に Ca が少ないことも、その熱的安定性に大きく寄与していることは明らかである。

一方、heulandite は、脱水に伴い heulandite B に相転移することが知られており、脱水構造変化はグループ(3) に分類できる³²⁻³⁵⁾。最近のその場観察実験²¹⁾ によって、heulandite の脱水反応は、まず M1 席周囲の水分子の脱水と channel A 側面への移動に始まり、その後 200 °C を越えると M2 席周囲の水分

(a) heulandite A



(b) heulandite B

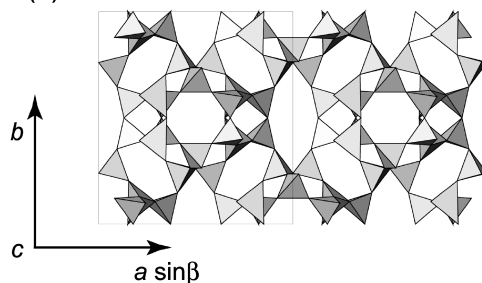


図4 The framework structure of dehydrated heulandites (a) heulandite B with a heat-collapsed framework, (b) heulandite A with a compressed framework

子の脱水と M2 席の channel B 中心への移動に続く詳細が明らかとなった。heulandite の場合は、clinoptilolite と異なり電荷が大きくイオン半径が小さな Ca などが主成分である。したがって、陽イオンの移動に伴い骨格構造は大きく歪み、最終的には骨格構造の破壊をもたらすことになる。図4には、脱水によって channel A および B の開口径が小さくなった骨格構造 (a) および channel A の一部が破壊されている骨格構造 (b) を示す。脱水の進行に伴い、 $T_{10}O_{20}$ 骨格構造ユニットを形成する TO_4 四面体の一部が反転し、層状構造と空隙構造の密度差が小さくなるような構造変化が生じていることが明瞭である。これまで、heulandite B と記載されていた構造は、図4に示す2種類の骨格構造が統計的に存在していると理解できる。

HEU と同じ SBU によって形成され Stilbite (STI), Stellerite (STI), Barrerite (STI) および Brewsterite (BRE) に関する脱水構造変化に関する研究もいくつか報告されている³⁴⁻⁴⁰⁾。興味深いことに、いずれの結晶構造も heulandite と同じく $T_{10}O_{20}$ ユニットが破壊され (010) 面に存在する channel が失われるような構造変化を起こしている。このような構造変化は、 $T_{10}O_{20}$ ユニットから構成される層状構造が連結

するタイプのゼオライト構造に共通した構造変化と
考えてよさそうである。

6. おわりに

本稿では、命名からその分類まで複雑な歴史を持つ clinoptilolite および heulandite に関する鉱物学的な知見を整理した。Hey & Bannister の研究報告より、数多くの研究者が clinoptilolite と heulandite の特性と構造との関係に魅せられ、脱水に伴う heulandite の構造変化や空隙内の陽イオンの配列に関する重要な知見を得ることに成功してきた。しかし、単結晶構造解析に利用できるサイズの鉱物の産出が稀である clinoptilolite の脱水プロセスあるいは Si/Al の分布と HEU 骨格構造の対称性に関しては未解明の点も少なくなく、今後さらなる鉱物学的な研究の進展が期待される。そして、特に天然に大量に産出し工業的に実用化されている clinoptilolite に関しては、ガス吸着および陽イオン交換のダイナミクスに関する構造的な研究も不可欠であると考えられる。筆者らは、電子分布を議論することができる放射光粉末回折法および Si/Al の分布を決定できる J-PARC 中性子粉末回折の利用が、今後の天然ゼオライトの研究のキーポイントであると考え、現在、研究展開を企画しているところである。本稿が、天然ゼオライト鉱物に興味のある方に少しでもお役にたてれば幸いである。

脚 注

* 鉱物の分類は、化学組成を基礎にして結晶学的な立場から行うのが一般的である。この方法によると、鉱物は、陰イオングループの性質により大きな“類 (class)”に分類し、さらに類の化学組成および結晶構造の立場から“亜類 (subclass)”に分類する。亜類はさらに化学的および構造的に関係の深い“族 (group)”に分類される。そして族は、ほとんどの場合、化学的および構造的に密接に関連した“系列 (series)”または“種 (species)”に分割される。具体的には clinoptilolite は系列名、そして clinoptilolite-K が種名ということになる。

** 本表は、Gottardi and Galli (1985) の分類をそのまま記載した。その後の研究で、paranatorolite, tetranatorolite, herschelite,

leonhardite, viséite および wellsite などの鉱物名は抹消されている。また *goosecreekite⁴¹⁾ および partheite⁴²⁾ の構造も記載済みである。

*** 一部の heulandite には、骨格構造内の Al/Si の分布や空隙構造内の陽イオンおよび水分子の分布に起因する低対称化が起きていると考えられており²⁶⁾、物理化学的特性として焦電性が観測できるという報告もある⁴³⁾。

**** clinoptilolite は、¹³⁷Cs および ⁹⁰Sr および NH⁴⁺ を選択的に吸着する能力が高く、高レベル放射性廃棄物の安全処理あるいは生活排水の浄化の目的に有効である⁴⁴⁾。これまでの研究から、clinoptilolite の陽イオン選択性は、Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺ (アルカリ)、Ba²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ (アルカリ土類) そして Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Co²⁺ > Cr³⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Hg²⁺ の順番であることが報告されている⁴⁵⁻⁴⁷⁾。

文 献

- 1) D. S. Combs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J. A. Mandarino, H. Minato, E. H. Nickel, E. Passaglia, D. R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Moss, R. A. Sheppard, E. Tillmanns, and G. Vezzalini, *Can. Mineral.*, **35**, 1571 (1997). (<http://www.minsocam.org/MSA/IMA/>)
- 2) J. V. Smith, *Mineral Soc. Am. Spec. Paper*, **1**, 281 (1963).
- 3) W. M. Meier, D. H. Olsen, and C. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types": 4th revised edition. *Zeolites*, **17**, 1 (1996). (<http://www.iza-structure.org/databases/>)
- 4) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieve", John Wiley and Sons, New York (1974).
- 5) G. Gottardi and E. Galli, "Natural Zeolites", Springer-Verlag, Berlin (1985).
- 6) H. J. Brooke, *Edinb. Phil. J.*, **6**, 112 (1822).
- 7) W. T. Schaller, *Am. Mineral.*, **17**, 128 (1932).
- 8) M. H. Hey, and F. A. Bannister, *Mineral. Mag.*, **23**, 556 (1934).
- 9) B. Mason and L. B. Sand, *Am. Mineral.*, **45**, 341 (1960).
- 10) F. A. Mumpton, *Am. Mineral.*, **45**, 351 (1960).
- 11) J. R. Boles, *Am. Mineral.*, **57**, 1463 (1972).
- 12) J. M. Boak, P. Cloke, and D. Broxton, *Geol. Soc. Am. Program*, **23**, A186 (1991).

- 13) Y. Nakamuta, "Properties, and Utilization of Natural Zeolites", Proc. of the 4th Inter. Conference Occurrence, 146 (1993).
- 14) D. L. Bish and J. M. Boak, "Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications", 207 (2001).
- 15) A. B. Merkle and M. Slaughter, *Am. Mineral.*, **45**, 1120 (1968).
- 16) A. Alberti, *Tschermaks Mineral Petrogr. Mitt.*, **18**, 129 (1972).
- 17) A. Alberti, *Tschermaks Mineral Petrogr. Mitt.*, **22**, 25 (1975).
- 18) K. Koyama and Y. Takeuchi, *Zeit. Kristallogr.*, **145**, 216 (1977).
- 19) K. Sugiyama and Y. Takeuchi, *Stud Surf Sci Catal.*, **28**, 449 (1986).
- 20) T. Armbruster, *Am. Mineral.*, **78**, 260 (1993).
- 21) T. M. Khobaer, T. Kuribayashi, K. Komatsu, and Y. Kudoh, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **103**, 61 (2008).
- 22) J. B. Jones, *Acta Crystallogr.*, **B24**, 355 (1968).
- 23) W. J. Mortier and J. R. Pears, *Am. Mineral.*, **66**, 309 (1981).
- 24) J. Stolz, P. Yang, and T. Armbruster, *Micro. & Meso. Mater.*, **37**, 233 (2000).
- 25) P. Yang and T. Armbruster, *J. Solid State Chem.*, **123**, 140 (1996).
- 26) M. Akizuki, Y. Kudoh, and S. Nakamura, *Can. Mineral.*, **37**, 1307 (1999).
- 27) A. Alberti and G. Vezzalini, Proc. of the 6th Inter. Zeolite Conf., 834 (1984).
- 28) D. L. Bish, *Clays and Clay Minerals*, **32**, 444 (1984).
- 29) E. Galli, G. Gottardi, H. Mayer, A. Preisinger, and E. Passaglia, *Acta. Cryst.*, **B39**, 189 (1983).
- 30) T. Armbruster and M. E. Gunter, *Am. Mineral.*, **76**, 1872 (1991).
- 31) Y. Kudoh and Y. Takeuchi, *Mineral. J.*, **11**, 392 (1983).
- 32) A. Alberti, *Tschermaks Mineral Petrogr. Mitt.*, **19**, 173 (1973).
- 33) A. Alberti and G. Vezzalini, *Tschermaks Mineral Petrogr. Mitt.*, **31**, 259 (1983).
- 34) W. J. Mortier, *Am. Mineral.*, **68**, 414 (1983).
- 35) J. R. Pearce, W. J. Motier, G. S. D. King, J. J. Pluth, I. M. Steele, and J. V. Smith, Proc. 5th Inter. Confer. On Zeolites, 261 (1980).
- 36) A. Alberti, R. Rinaldi, and G. Vezzalini, *Phys. Chem. Minerals*, **2**, 365 (1978).
- 37) A. Alberti and G. Vezzalini, "Natural Zeolites, Occurrence Properties, Use", 85 (1978).
- 38) M. Sacerdoti, *Micro. Meso. Mater.*, **102**, 299 (2007).
- 39) A. Alberti, M. Sacerdoti, S. Quartieri, and G. Vezzalini, *Phys. Chem. Minerals*, **2**, 181 (1991).
- 40) M. Sacerdoti, G. Vezzalini, and S. Quartieri, *Micro. Meso. Mater.*, **41**, 107 (2000).
- 41) R. C. Rose and D. R. Peacor, *Am. Mineral.*, **71**, 1494 (1986).
- 42) N. Engel and K. Yvon, *Z. Kristallogr.*, **169**, 165 (1984).
- 43) U. Ventriglia, *Periodico Min.*, **24**, 49 (1953).
- 44) (e.g.) M. Pansini, *Mineral Dep.*, **31**, 563 (1996).
- 45) L. L. Ames Jr., *Am. Mineral.*, **45**, 689 (1960).
- 46) N. F. Clelishchev, B. G. Berenshtein, T. A. Berenshtein, N. K. Gribanova, and N. S. Martynova, *Dokl Akad Naul SSSR.*, **210**, 1110 (1973).
- 47) M. J. Zamzow, B. R. Eichbaum, K. R. Sandgren, and D. E. Shanks, *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 1555 (1990).

表紙裏写真の説明

Clinoptilolite (左) と Heulandite (右)

(写真提供：荻原成騎 (東京大学大学院理学系研究科))

Clinoptilolite: 基礎試錐「西津軽沖」1960 m。埋没続成作用によって火山ガラスが変質したもの

Heulandite: インド Jaljaon 産 玄武岩の晶洞中に成長した大型結晶