

《解 説》

島根県隠岐郡西ノ島町国賀産沸石類
の化学組成

国立科学博物館地学研究所 加藤 昭

要 旨

国賀付近の海岸に露出する粗面玄武岩の晶洞中に見られる沸石の組合せ中、独立に存在する二つの組合せ、コウルス沸石(早期)+レビ沸石(晩期)およびトムソン沸石(早期)+菱沸石(晩期)について化学組成変化を検討した。前者では $Si/(Si+Al)$ 比は 0.62 と 0.62 で一定、しかし $Ca/(Ca+Na_2+K_2)$ 比は 0.82 から 0.53 と減少する。後者では $Si/(Si+Al)$ 比は 0.55 から 0.65 と、 $Ca/(Ca+Na_2+K_2)$ 比は 0.46 から 0.52 と多少増大し、同一岩体中でも晶洞中の沸石の組成変化の傾向は単一的でないこともあることが実証された。また菱沸石における $Si/(Si+Al)$ 比の増大と c_0 の減少の直線的相関性を参考にして、トムソン沸石においても、同様の傾向を示す事実のあることを紹介した。

1. 序

島根県隠岐郡西ノ島町国賀海岸に露出する粗面玄武岩の晶洞中には各種の沸石が見られ、それらのうちコウルス沸石¹⁾、レビ沸石および菱沸石²⁾については、すでに記載されており、またトムソン沸石・灰十字沸石の存在²⁾も知られている。これらのうち多くの晶洞中の組合せでもっとも多いのは、コウルス沸石+レビ沸石およびトムソン沸石+菱沸石の組合せであるが²⁾、これらはそれぞれ同種のもので隣接し合い、中間には沸石としては菱沸石のみ、あるいはレビ沸石のみを含む晶洞が存在している。

これらの組合せを作る四種の沸石中、晶洞内で晩期生成のレビ沸石および菱沸石については化学分析値が得られている²⁾が、今回はコウルス沸石およびトムソン沸石について化学分析を行ない、化学組成の変化を比較した。その結果同一岩体内にも拘わらず、変化の方向にかなりはっきりした差が認められたのでここに報告する。

なおこれらのうち菱沸石については、 $Si/(Si+Al)$ 比と c_0 の変化の間に直線的相関関係の存在が

知られている³⁾。これを参考にしてトムソン沸石について $Si/(Si+Al)$ 比と c_0 の間について変化の様子を検討した所、同様の傾向の成立の可能性が認められたので、これについても紹介する。

検討に用いた試料はすべて国立科学博物館地学研究所千葉とき子・松原聰両博士の採集になるものである。また松原博士には、コウルス沸石およびトムソン沸石の化学分析をしていただいた。ここに明記して深甚なる謝意を表する次第である。

2. 検討の対象となったコウルス沸石・レビ沸石・トムソン沸石および菱沸石に関する問題点

1) コウルス沸石

コウルス沸石は 1975 年にはじめて記載された沸石⁴⁾で、国賀は現在の所わが国唯一の産地である。理想化学組成式は原記載では $Ca[Al_2Si_8O_{10}] \cdot 5 \sim 6 H_2O$ と与えられた⁴⁾が、その中に示された七箇所からの七試料のいずれもが Na_2O 0.53~1.12% (重量) を含んでいた。1984 年になり、北 Ireland から報告された⁵⁾が、格子定数(斜方晶系単純格子: $a_0 = 23.17$, $b_0 = 30.58$, $c_0 = 24.92 \text{ \AA}$ で⁵⁾、各軸共原産地のものの値(斜方晶系: $a_0 = 11.27$, $b_0 = 15.25$, $c_0 = 12.61 \text{ \AA}$)⁴⁾のほぼ二倍になっており、これらの数値と比重から導びかれた理想化学組成式は $NaCa_7[Al_{15}Si_{25}O_{80}] \cdot 32 H_2O$ である。結晶構造の決定が行なわれていないため、いずれの式が正しいか、あるいは第三の式が必要かは明らかでない。なお H_2O の量の大幅な差は後者において電子線マイクロアナライザーによる化学分析の総和と 100% との差を H_2O としたことによるもので、本質的なものは考えられないとされている⁵⁾。しかし両者の間には、X 線粉末回折像の上で微妙な差があるので、完全に同一相と見なしうるかどうか、今少しくわしい検討が必要である。

2) レビ沸石

化学組成上・結晶学的性質上の問題はないが、菱

沸石との組成上の重複，即ち同質異像関係の成立の可否については明らかでないが，最近理想化学組成式として，菱沸石の $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に対して $\text{NaCa}_{2.5}[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ が与えられている⁶⁾。

3) トムソン沸石

トムソン沸石は fibrous zeolite の一員で，*c* 軸方向に伸びた鎖状構造を持つ単位つながりから成るが，同類の曹達沸石などとは異なった Al-Si 配列を持っている。問題点としては，一時空間群に関する議論があり，Pnn2 か Pnna かで問題となったが，現在は Pnna を軸転換した Pcnm が採用されている⁶⁾。また framework 中の (Al, Si)₁₀O₂₀ における Al と Si との ordering の度合いは完全に近く⁷⁾，これも曹達沸石 ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) との構造上の差の一原因で，その二倍の *c*₀ を持っている。Disordered thomsonite がもし存在すれば，これが一倍になることになるが，トムソン沸石本来のものと連続した結晶学的・化学的性質をもったもので，このような性質を備えている相は単独には知られていない。しかし，いわゆる botryoidal thomsonite において，X線粉末回折線中(212)，(221)，(122)の配当される $\text{Cu } 2\theta = 20.4^\circ$ 付近のもの強度が，通常のもの比べて著しく低下するが，この線の強度は本質的には(221)の反射によっているので，これを以て Al-Si の disorder の度合いの上昇の確証と見なしようという解釈もある⁸⁾。なお今回検討した国産のものも botryoidal thomsonite に属し，同様の強度比低下があるが， $\text{Cu } 2\theta = 16.5^\circ$ 付近の(112)，(211)および(121)の指数の配当される線も著しい低下を示し， $I/I_0 = 2$ 程度となっており，たとえば愛知県新城市八名井産の柱状結晶をなすものについて得られた $I/I_0 = 10$ ⁹⁾ に比べてはるかに小さい。

なおゴナルド沸石を以て，disordered thomsonite の相当物と見なすことも，近似的には可能であるが，格子定数を比較すると両者の間に僅かながら不連続性が認められる。

4) 菱沸石

菱沸石については，形態(三方晶系を示す)と，双晶の方位を含む光学性(一般に三斜晶系を示す)との不一致の原因の追究は古くから行なわれて来たが，現在では Al-Si の ordering と，これに伴って起る陽イオンの変位が低対称化に加担する要素であるとされている¹⁰⁾。しかしわが国の菱沸石について筆者

が行なった X線粉末回折計による実験程度の精度では，すべて三方晶系として取扱うものばかりであった。これは扱った試料が，山岩・火砕岩中のものに限られたことによるものかもしれないが，ここではすべて三方晶系に属するものとして取扱うこととする。

3. 国産産沸石の化学分析値とその特徴

表 1 に(1)コウルス沸石，(2)レビ沸石，(3)トムソン沸石および(4)菱沸石の化学分析値を示す。(1)および(3)は Link 社製エネルギー分散型 X線スペクトロメーターを用いて得られたもの，(2)および(4)は既に発表²⁾された湿式分析による値を引用した。

コウルス沸石は Ireland, Ballyclare 産のもの⁸⁾に近似する。ただし H_2O の量についての精度は保証し難い。

レビ沸石は Si/(Si+Al) 比が小さく，理想式の 0.667 に比べ 0.620 である。

トムソン沸石は Wise and Tschernich⁸⁾ によって

表 1 国産産コウルス沸石・レビ沸石・トムソン沸石・菱沸石の化学分析値(重量%)

	1	2	3	4
SiO ₂	41.93	43.88	40.96	45.38
Al ₂ O ₃	21.85	22.73	28.96	21.21
CaO	11.06	10.57	12.52	8.91
MgO	0.27			
Na ₂ O	0.62	2.01	3.95	1.32
K ₂ O	0.01	0.80	0.09	1.45
H ₂ O ⁺		14.87		15.36
H ₂ O ⁻		5.67		6.60
計	75.74	100.53	86.48	100.45*

1. コウルス沸石。残りを H_2O とし，無水部の酸素原子合計数 80 として計算した実験式は $(\text{Na}_{0.71}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 0.72}(\text{Ca}_{7.00}\text{Mg}_{0.24})_{\Sigma 7.24}[\text{Al}_{15.22}\text{Si}_{24.78}\text{O}_{80}] \cdot 47.82\text{H}_2\text{O}$ である。
2. レビ沸石。文献 2) から引用。無水部の酸素原子合計数 12 として計算した実験式は $(\text{Na}_{0.33}\text{K}_{0.09})_{\Sigma 0.42}\text{Ca}_{0.96}[\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{3.72}\text{O}_{12}] \cdot 5.80\text{H}_2\text{O}$ (H_2O は ± の両方を含む)，36 としたものは $(\text{Na}_{0.99}\text{K}_{0.26})_{\Sigma 1.25}\text{Ca}_{2.88}[\text{Al}_{6.81}\text{Si}_{11.15}\text{O}_{36}] \cdot 17.40\text{H}_2\text{O}$ である。
3. トムソン沸石。無水部の酸素原子合計数を 20 として $6\text{H}_2\text{O}$ を加えて計算した実験式は $(\text{Na}_{1.02}\text{K}_{0.01})_{\Sigma 1.03}\text{Ca}_{1.78}[\text{Al}_{4.54}\text{Si}_{5.45}\text{O}_{20}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である。
4. 菱沸石。* Fe_2O_3 0.22 を含む。文献 2) から引用。無水部の酸素原子合計数 12 として計算した実験式は $(\text{Na}_{0.22}\text{K}_{0.16})_{\Sigma 0.38}\text{Ca}_{0.82}[\text{Al}_{2.14}\text{Si}_{3.88}\text{O}_{12}] \cdot 6.26\text{H}_2\text{O}$ である。

与えられた組成，とくに Si/(Si + Al)比と形態の関係で，0.54 以上は botryoidal とされているが，今回のものは 0.55 でこの関係を満足している。

菱沸石は Si/(Si + Al)比が 0.645 で理想式の 0.667 よりやや小さいが，本邦産菱沸石には 0.61 程度のもの¹¹⁾があり，世界でもっとも小さいのは，Italy, Casal Brunori 産の 0.59¹²⁾である。後で述べるように，Si/(Si + Al)比は c_0 から推定することができるが，国産産菱沸石 ($a_0 = 13.790$, $c_0 = 15.065 \text{ \AA}$) の c_0 はわが国の菱沸石の値としては，多少大き目という所である。

4. 菱沸石における Si/(Si + Al)比と c_0 との関係

Si/(Si + Al)比の増加と c_0 の減少の間に相関性の存在することは，まず合成物について確認された¹³⁾

が，投影に用いられた点の数が少なく，議論の対象とするにはやや不十分であった。しかしその後天然物について，ほぼ直線関係の成立することが確かめられた³⁾。これに採用された data のうち最近の発表になるものと今回のものを表 2 に示す。これにもとづいて作成したのが図 1 である。

5. トムソン沸石における Si/(Si + Al)比と c_0 との関係

Si/(Si + Al)比の増加と c_0 の減少の間の相関性に関する議論はまだ十分に行なわれている訳ではない。これには少なくとも三つの理由があると考えられる。第一は Si/(Si + Al)比の変化幅が小さいため，もし不均質な試料を扱った時， c_0 の測定された部分に対応する組成がつかみ切れないこと，第二は，

表 2 菱沸石の Si 量, Al 量(基準 O=12), Si/(Si + Al)比および格子定数

番号	産 地	Si	Al	Si/(Si + Al)	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	文 献
1	Casal Brunori, Italy	7.05	4.93	0.588	13.773	15.389	12)
2	Acitrezza, Italy	7.40	4.53	0.620	13.863	15.165	12)
3	Vesuvio, Italy	7.60	4.37	0.635	13.849	15.165	14)
4	国産(島根)	7.77	4.28	0.645	13.790	15.065	2), 本研究
5	Bagnoregio, Italy	8.29	3.66	0.694	13.815	15.021	3)
6	Melfi, Italy	8.39	3.58	0.701	13.804	15.041	3)
7	Stigliano, Italy	8.45	3.58	0.702	13.807	15.008	3)
8	Riano, Italy	8.46	3.49	0.708	13.808	15.033	3)
9	S. Mango sul Calore, Italy	8.78	3.22	0.732	13.788	14.993	3)
10	Fossil Canyon, California	9.51	2.46	0.794	13.705	14.870	15)
11	Grant Co., Oregon	9.65	2.31	0.807	13.721	14.795	16)

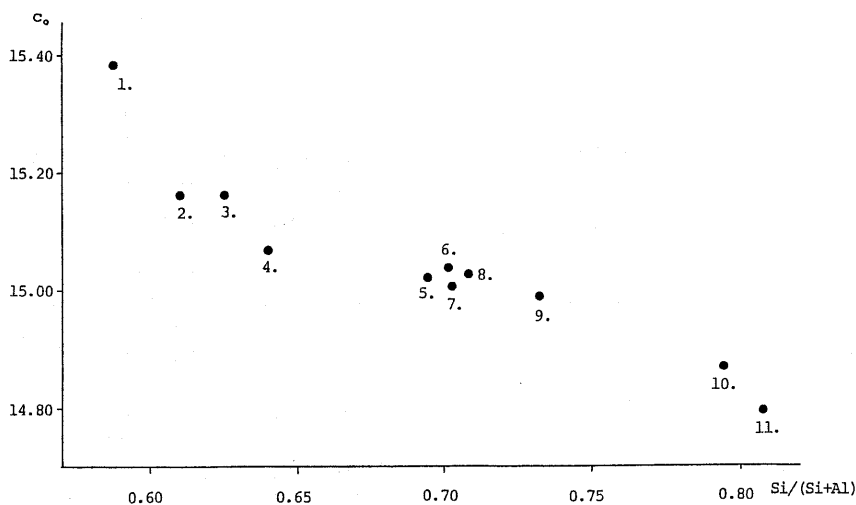


図 1 菱沸石の Si/(Si + Al)比と $c_0(\text{\AA})$ の関係
番号は表 2 のものと一致

トムソン沸石のX線粉末回折線は、 $a_0 \doteq b_0 \doteq c_0$ であるため、重複する指数のつくものも多く、簡単に求められないこと、第三には、前にも述べたように disordered thomsonite の素性が未だによく分っていないことであろうと思われる。

表3に示したように、公表された data から図2に与えられるような点分布が得られ、幅は菱沸石の時よりはるかに狭いものの明瞭な右下りの直線関係が見られる。しかし菱沸石の場合より点のばらつきは大きい。

6. 応 用

菱沸石の場合、図1上の横軸で $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比にして0.1の差は、縦軸上での差約 0.14 \AA に相当する。また、 $c_0 \sim 15 \text{ \AA}$ であるから、 $\text{Si}+\text{Al}$ 原子20個中1個のSiがAlで置換されることによって、単位格子の c_0 1 \AA 当り約 0.01 \AA 程度の増加があることになる。

0.14 \AA の変化が、X線粉末回折図上でどの程度の

影響を与えるかを考えて見ると次のようになる。菱沸石では、 c_0 の寸法の見当をつけるのによく用いられる回折線に(0009)がある。これは $\text{Cu}2\theta = 55^\circ$ 付近に単独に、他の指数との重複なしに出現する。そこでこのあたりの角度で換算すると、 0.14 \AA すなわち $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比+0.1の変化は、約 -0.5° の 2θ の変化して反映されることになる。

トムソン沸石の場合は、菱沸石に比べて c_0 の変化の度合いが小さく、かつ適当な反射がないので、このような方法による $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の変化の追究はかなり困難である。

天然の沸石について検討した限り、菱沸石がAlによるSiの置換に関係した格子定数の増加に基づくX線粉末回折図の変化をもっとも著しく示す例であると思われる。苦土沸石(ferrierite)の a_0 の変化もほぼ同程度であるが、この場合は $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比との間に一定の規則性のある変化が認められないので、同列に論じなかった。

なお、灰十字沸石の場合は、擬正方の斜方格子を

表3 トムソン沸石のSi量, Al量(基準O=20), $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ および格子定数

番号	産地	Si	Al	$\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$	$a_0(\text{\AA})$	$b_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	文献
1	Dumbertonsire, Scotland	4.97	5.03	0.497	13.051	13.092	13.263	17), 18)
2	八名井(愛知)	4.89	5.05	0.492	13.095	13.102	13.240	9)
3	Yellow Lake, Canada	4.97	5.05	0.498	13.06	13.12	13.23	8)
4	Death Valley, California	5.12	4.82	0.515	13.047	13.089	13.218	19)
5	Skookumchuck, Washington	5.23	4.81	0.521	13.09	13.09	13.20	8)
6	国賀(島根)	5.45	4.54	0.546	13.05	13.10	13.18	本研究
7	Goble, Oregon	5.52	4.48	0.552	13.07	13.07	13.14	8)

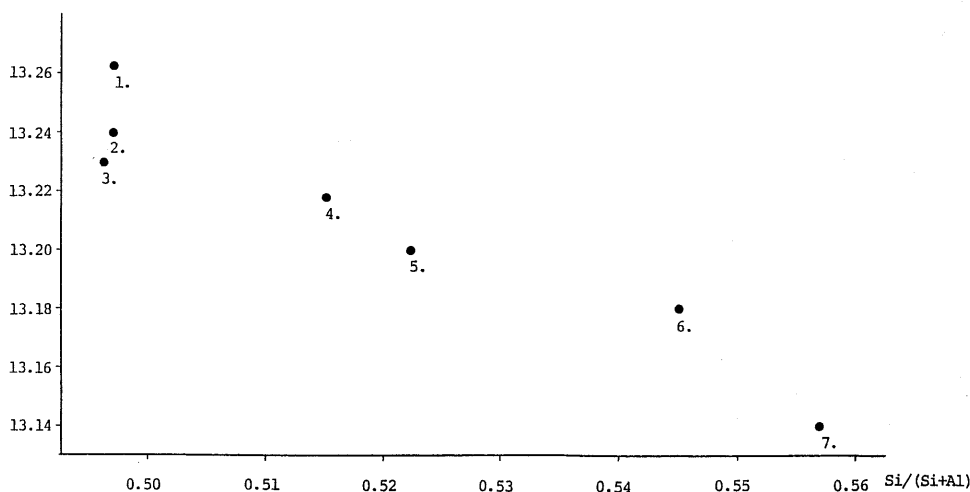


図2 トムソン沸石の $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比と $c_0(\text{\AA})$ の関係

番号は表3のものと同じ

取ると(本質的には単斜) Si/(Si+Al)比の減少は a_0 および b_0 によって同程度に分担される²⁰⁾。

菱沸石の場合は、いくつもの好条件が揃ったがために Si/(Si+Al)比の変化をかなり正確かつ敏感に押さえることのできる例であろう。しかしこのことは、たとえば Al による Si の置換を含み得るような合成沸石の系列において、生成物の X 線粉末回折像の間で、とくに著しい X 線粉末回折値の変化が特定の反射について見られるような場合、それに対応する Al-Si 置換の度合いの最大期待値の order を知る目安として利用しうるのではないかと考えている。また、一つの検討試料中に、多少ともこの種の組成変化を持った相が混在している場合、その影響がもし X 線粉末回折像の上に現れるとすれば、真先に特定回折線の断面形態の変化となって表面化する訳で、このような際の組成変化幅の推定などに応用できるのではないかとも思っている。

文 献

- 1) S. Matsubara, T. Tiba and A. Kato, *Bull. Natn. Sci. Museum, Ser. C*, **4**, 33 (1978)
- 2) T. Tiba and S. Matsubara, *Can. Min.*, **15**, 536 (1977)
- 3) E. Passaglia and G. Vezzalini, *Contr. Miner. Petro.*, **90**, 190 (1985)
- 4) W. S. Wise and R. W. Tschernich, *Am. Min.*, **60**,

- 951 (1975)
- 5) R. Nawaz, *Min. Mag.*, **48**, 565 (1984)
- 6) G. Gottardi and E. Galli, "Natural zeolites", Springer-Verlag, Berlin. p. 192 (1986)
- 7) A. Alberti and G. Gottardi, *N. Jb. Min. Mh.*, 396 (1975)
- 8) W. S. Wise and T. W. Tschernich, *Can. Min.*, **16**, 487 (1978)
- 9) S. Matsubara, A. Kato, T. Tiba and M. Nomura, *Mem. Natn. Sci. Museum*, **12**, 13 (1979)
- 10) F. Mazzi and E. Galli, *N. Jb. Min. Mh.*, 461 (1983)
- 11) 桑野範之, 松枝大治, 地学研究 **35**, 125 (1984)
- 12) E. Passaglia, *Am. Min.*, **55**, 1287 (1970)
- 13) E. Passaglia, "Natural zeolites, occurrence, properties, use", (ed. Sand and Mumpton), Pergamon Press, London. p. 45 (1978)
- 14) M. De Gennaro e E. Franco, *Rend. Accad. Naz. Lincei, Classe Fis. Mat. Nat. Ser. 8*, **60**, 490 (1976)
- 15) A. J. Gude, 3rd and R. A. Sheppard, *Am. Min.*, **51**, 909 (1966)
- 16) R. A. Sheppard and A. J. Gude, 3rd, *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 700-D, 176 (1970)
- 17) M. H. Hey, *Min. Mag.*, **23**, 51 (1932)
- 18) R. Nawaz and J. F. Malone, *Min. Mag.*, **44**, 231 (1981)
- 19) A. Alberti, G. Vezzalini and V. Tazzoli, *Zeolites*, **1**, 91 (1981)
- 20) E. Galli and A. G. Roschi Ghittoni, *Am. Min.*, **57**, 1125 (1972)

お知らせ

ゼオライトフォーラムのお知らせ

ゼオライト研究会主催「ゼオライトフォーラム」を下記の要領で開催いたします。中京地区では初の行事ですので、会員の皆様には、ぜひ御参加下さいますようお願い申し上げます。

記

期 日：昭和62年5月28日(木) 午後1時から
場 所：財団法人ファインセラミックスセンター (JFCC)
名古屋市熱田区六野2丁目
(東海道本線熱田駅下車すぐ。地下鉄名城線神宮西駅下車東へ徒歩5分)

講演者と講演題名：

村上雄一先生(名大工)

『ゼオライトの酸性と細孔径の制御』

富永博夫先生(東大工)

『合成ガス変換反応におけるゼオライト触媒の応用』

鮎谷清司先生(JFCC)

『自動車用新素材とファインセラミックス』

なお、当日ファインセラミックスセンター所内の見学を行なう予定です。

連絡先：〒464 名古屋市千種区不老町

名古屋大学工学部合成化学科 丹羽 幹

電話 052-781-5111 内線 4608