

《解 説》

Heulandite型骨格構造を持つゼオライトの陽イオンと水分子の分布およびその熱安定性について*

東北大学選鉱製錬研究所 杉山和正
日本大学文理学部 竹内慶夫

1. はじめに

ゼオライトとは1756年にスウェーデンの鉱物学者 Cronstedt が、その結晶水を加熱によって放出する特性をもつ天然の含水アルミノ珪酸塩につけた鉱物学名である。そして、ゼオライトは、その結晶構造に本質的な変化を及ぼすことなく結晶水の離脱、容易な陽イオン交換能など特異な性質を持つ為、古くから鉱物学者や化学者の研究対象となっている。最近では、イオン交換剤としてだけでなく、分子ふるい、触媒等として広範囲に応用されるに至り、珪酸塩以外にも、ゲルマン酸塩、アルミニウムとリンの縮合酸素酸塩等がゼオライトの類縁化合物として合成され新しい機能材料としてその応用研究は格段の進歩を遂げている。一方、ゼオライトの特性を化学組成や結晶構造との関係のもとに理解しようとする基礎研究も、その優れた機能を有効に設計合成するため盛んに行われ様々な成果を挙げつつある¹⁾。

本稿では、含有陽イオンの違いによって異なった熱物性を示す heulandite 型鉱物 [heulandite (ヒューランドイト) および clinoptilolite (クライノタイオライト)] を題材に、結晶構造中での陽イオン、水分子の分布について研究結果を整理し、あわせてその熱的安定性の違いについて著者の結晶化学的仮説を概説する。

2. Clinoptilolite と Heulandite

clinoptilolite および heulandite は、化学組成 $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x \text{Al}_{2x} \text{Si}_{36-2x} \text{O}_{72} + y\text{H}_2\text{O}$ ($2.7 < x < 4.8$) によってあらわされる、単斜晶系に属するテクトアルミノ珪酸塩鉱物である。両者とも Si, Al 四面体が無限に連結した骨格構造 (heulandite 型の骨格構造) を持ち、その隙間 (channel) に

* この解説は、第7回国際ゼオライト会議の論文 (22) に基くものである。

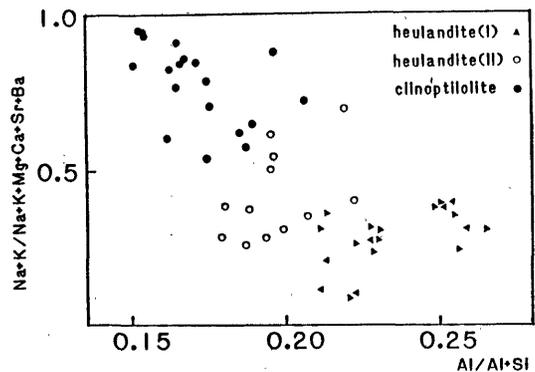


Fig. 1. Plot of $\text{Na}+\text{K}/\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Sr}+\text{Ba}$ against $\text{Al}/\text{Al}+\text{Si}$ for heulandite group of minerals.

Na^+ , Ca^{++} などの陽イオンや水分子が分布している。図1に、天然に産する heulandite 型鉱物の化学組成を1価のイオンとAlの量に着目してプロットした。この図より、heulandite 型鉱物では、Siに富むほど Na^+ , K^+ などの1価のイオンの含有量が多くなる傾向があることがわかる²⁾。clinoptilolite は、heulandite よりも Si に富む鉱物であるので、1価イオンが2価イオンより沢山含まれている傾向がある。

熱安定性は、clinoptilolite が勝る。clinoptilolite の結晶構造は700℃程度まで著しい変化はないが、heulandite はこれに反し約230℃で常温相 (heulandite A) から高温相 (heulandite B) に相転移し、約350℃で非晶質化する³⁾。この熱的性質は、channel の陽イオンを人為的に交換することによって変化させることが出来る。すなわち、channel が1価の陽イオンに富む clinoptilolite は、 Ca^{++} イオンで置換することによって heulandite と同じ様に熱的に不安定になる。一方、heulandite の

channelの陽イオンを K^+ または Rb^+ イオンに置換すると clinoptilolite の様な熱的性質を示す^{4,5)}。多種多様な化学組成を持つ heulandite 型の鉱物の熱に対する挙動が研究されるにつれて heulandite と clinoptilolite 両者の中間的な性質を示す heulandite (II) も発見され、現在では熱的性質で、heulandite (I), heulandite (II), clinoptilolite 3 種類に分類している^{6,7)}。図2は、heulandite 型鉱物の熱的性質を、Na-K-Ca 三角ダイアグラムにプロットしたものである。この図からも、heulandite 型の骨格構造を持つ鉱物は、 Ca^{++} の含有量が多いほど熱的に不安定であることが分る。heulandite および clinoptilolite の熱的安定性は、その channel 陽イオンの種類によって左右されるのである。

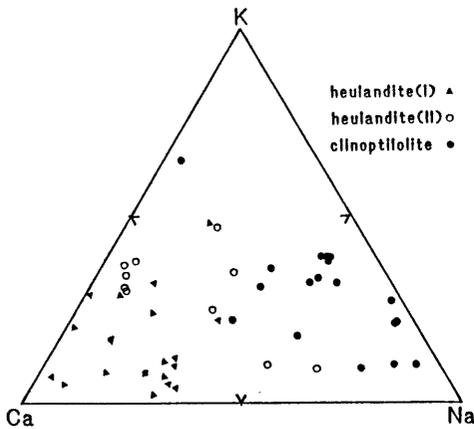


Fig. 2. Mole compositions of heulandite group of minerals plotted on the ternary diagram Na-Ca-K.

3. Heulandite 型の骨格構造

heulandite 型の結晶構造は、Merkle と Slaughter をはじめとして、多くのグループによって解析されている^{8~22)}。図3に、heulandite 型の鉱物である Kamloops 産 clinoptilolite の結晶構造を c 軸より投影した図を示す。heulandite 型の骨格構造には、四面体のつくる 4, 5 そして 6 員環が連結して出来ている b 軸に垂直な板状構造があり、この構造は天然の heulandite や clinoptilolite が、(010)面が卓越する平板状結晶として産出する事実と対応している。板状構造間には、 c 軸方向にのびる 8 員環と 12 員環の channel、 a 軸方向にのびる 8 員環の channel があり、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 等の陽イオンや水分子はこれらの channel に存在し容易に交換可能である。

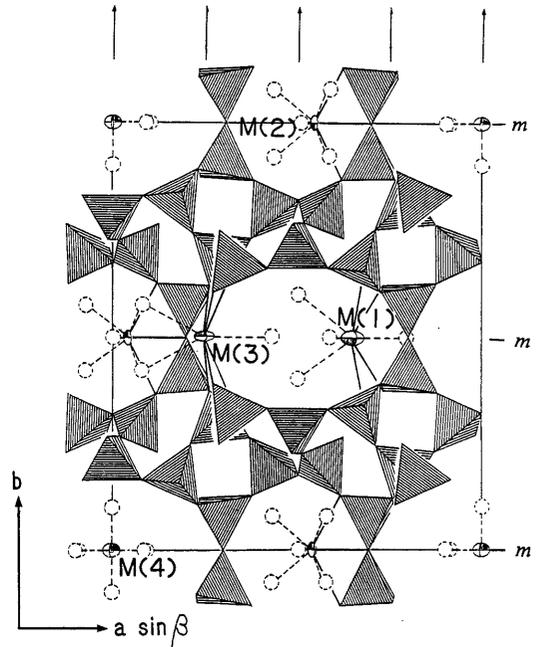


Fig. 3. The c -axis projection of the structure of the Kamloops clinoptilolite. To avoid confusion, only part of equivalent atoms are shown. Two of three kinds of channel rings, which are comprised of ten-member rings and eight-member rings, are shown in this figure.

以下 heulandite 型の鉱物の構造中の、陽イオン、水分子の分布について概説する。各原子位置の名称は、陽イオン T(1)~T(5)、M(1)~M(5)、水分子 W(1)~W(7)の様に文献 15), 22) に統一することにする。

4. Heulandite 型骨格構造中の Al, Si の分布

heulandite 型の骨格構造中には、結晶学的に独立な TO_4 ($T=Al, Si$) が 5 つも存在する為、²⁹Si-MASNMR 法による四面体の Al, Si の分布の決定は難しい。従って Al, Si の分布は、X線構造解析によって得られた TO_4 の平均 T-O 原子間距離を用いて推定されている。表1は、Mortier らの方法²³⁾によって推定した各四面体の Al の分布量である²²⁾。T(1)からT(5)の5つの四面体のうちT(2)にAlが最も濃集している。これは、T(2)の周りの酸素原子は総て channel の陽イオンと結合しているので、電価バランスを保つため4個のSiよりも3個のAlがこの位置を好むためである。他の TO_4 四面体のう

Table 1. Occupancies of Al atoms in the tetrahedral site. The Al contents, per 18 oxygen atoms, in the structure are listed together.

Tetrahedral site	Kamloops CTL (22)	Kuruma CTL (12)	Agoura CTL (12)	Rb-HEU (22)	Faroer HEU (9)
Al contents	1.70	1.68	1.55	2.11	2.34
T (1)	13 %	20 %	17 %	24 %	22 %
T (2)	32	42	31	35	42
T (3)	21	9	13	17	27
T (4)	15	6	11	18	12
T (5)	9	14	10	22	28

* CLT and HEU mean clinoptilolite and heulandite respectively.

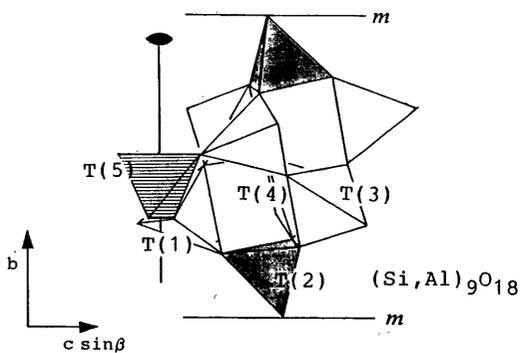


Fig. 4. The part of the heulandite-framework (T_9O_{18}) is shown. Note that T(1), T(3), and T(4) are respectively linked to T(2). T(2) site prefers Al rather than Si, therefore Al occupations of the T(1), T(3), and T(4) sites should be avoided by the Loewenstein's rule. If a structure contains Al more than 2 for 18 oxygen atoms, the excess Al necessarily goes to T(5).

ちT(5)には、Alの含有量の多いheulandite型鉱物程より多くのAlが濃集する傾向がある。図4に示すようにT(2)四面体は、T(1)、T(2)、T(3)およびT(4)四面体と連結し、Loewenstein則のため、AlがT(2)に存在する時は残りのAlはT(5)以外には位置できない。従って、 T_9O_{18} の単位において2個以上のAlがある場合は、T(2)に入り切れなかった余分のAlがT(5)を占有することになる。

5. Heulandite型channelの陽イオン分布

heulandite型のchannel中には、5つの陽イオン席M(1)、M(2)、M(3)、M(4)、M(5)がある^{13,22)}。すべての陽イオン席とも占有率が100%に満たず、統計分布をしている。5つの陽イオン位置について、

図5(a)~(d)には配位の状況を、表2には構造解析の結果得られた占有イオンをまとめてみた。また、後述の説明を理解しやすくするため、clinoptiloliteと一部Rb⁺でイオン交換したheulanditeのFourier図(図6(a),(b))を文献22)より転載することにする。

M(1)席の陽イオンは、channelの壁面に付着するように位置し、図5(a)に示す様にその片側は酸素原子、その反対側は水分子W(1)、W(5)そしてW(6)に囲まれている。この席には、2価イオンではCa⁺⁺、1価イオンではNa⁺、Ag⁺等が占有するM(3)、M(4)およびW(7)席はM(1)席との原子間距離が短かすぎるため、M(1)が存在する時これらの位置は空である^{12,20)}。詳細は後述するが、熱的安定性にはこの席に占有するイオン種とその量に関係することが予想される。

M(2)席はM(1)席と同様にchannelの壁側に位置し、Ca⁺⁺、Na⁺、Ag⁺程度のイオン半径をもつイオンに占有され、W(3)およびW(4)の水分子と結合している(図5(a))。M(2)席は、結晶の2回軸対称によって生じる同価なM(2)'席との原子間距離が短いためその占有率は50%以上にはなれない。また、M(2)席はM(1)席よりもCa⁺⁺を好む傾向がある^{12,15,22)}。

大きな陽イオンK⁺、Rb⁺、Ba⁺⁺等のイオンが占有するM(3)席は、channelのほぼ中央に位置し、水分子W(2)およびW(3)と結合している(図5(b))^{12,19,21,22)}。そのためheulanditeの様にイオン半径の大きいイオンが少ない鉱物では、このM(3)席は殆ど存在しない。しかし、K⁺、Rb⁺、Ba⁺⁺イオン交換を行えば、heulanditeのchannelにM(3)席を人為的につくる事が出来る^{19,21,22)}。M(3)席は、M(1)あるいはW(1)席と共存できない。

骨格構造の酸素原子とは結合せずW(2)、W(5)、

W(6)およびW(7)の水分子に統計的に囲まれている6配位のM(4)席は、 Mg^{++} が占有する陽イオン席である(図5(c))。他に Mg^{++} に適する陽イオン席はないので、このheulandite型のchannel中では、 Mg^{++} が存在すれば必ず水分子八面体のクラスターが出来ている。

M(5)は、酸素原子のみが結合している陽イオン

席である(図5(d))。詳細は後述するが、M(5)付近にはW(6)等の陽イオンと結合していない水分子も存在する。つまり、この席(領域と呼ぶ方が適切かもしれない)は、 K^+ 、 Rb^+ 、水分子等が不特定に存在する席である。

heulandite型ゼオライトには、イオン交換についても一般的な法則がある。channelの陽イオンを

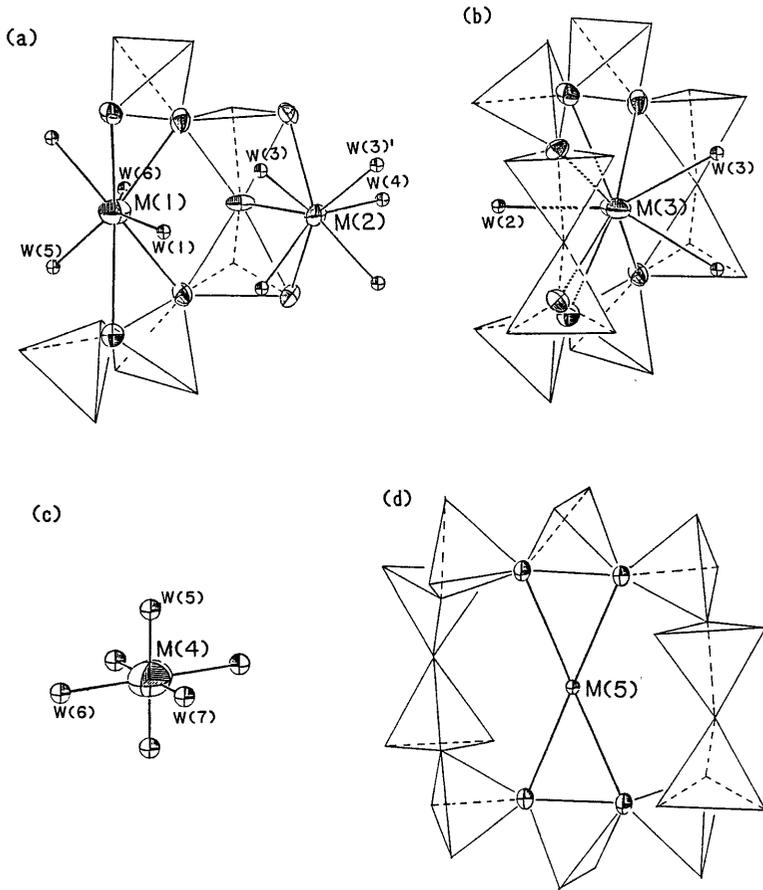


Fig. 5. The environments of five cation sites in the structure of heulandite group of minerals.

Table 2. Contents in the extra-framework cation sites.

Extra-framework atomic sites	Kamloops CTL (22)	Kuruma CTL (12)	Agoura CTL (12)	Rb-HEU (22)	Azerbaijan HEU (14)	Ag-HEU (14)
M(1)	Na 49 % Ca (Sr) 1	Na 36 % Ca 24	Na 36 % Ca 6	Ca (Sr) 45 %	Na 28 % Ca 28	Ag 33 % Ca 25
M(2)	Na 23 Ca (Sr) 16	Na 20 Ca 26	Na 10 Ca 25	Ca (Sr) 41	Ca 45	Ca 50
M(3)	K (Ba) 13	K 37	K 44	Rb (K) 35		
M(4)	Mg 40	Mg 4	Mg 10			
M(5)				Rb (K) 8		

* CLT and HEU mean clinoptilolite and heulandite respectively.

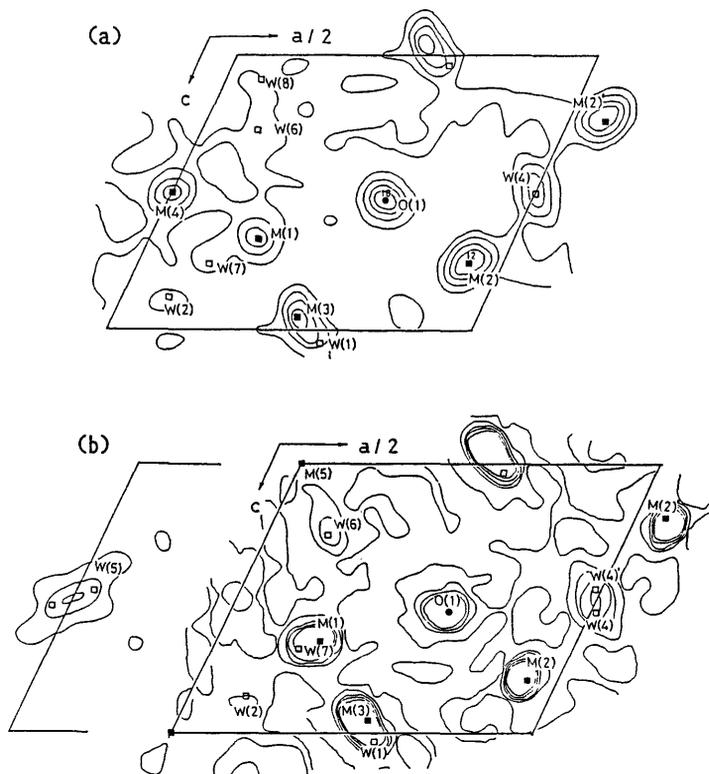


Fig. 6. The $y=0$ Fourier section of Kamloops clinoptilolite (a), and that of partially cation exchanged Rb-heulandite (b). Contours are drawn at an interval of $2e/\text{\AA}^3$ starting from zero electron contour. The diagram in the left of (b) shows the Fourier peak of W(5) in the $y=0.09$ level.

K^+ , Rb^+ 等のイオン半径の大きなイオンで交換すると、はじめにM(3)席に、次にM(5)付近やM(2)に大きなイオンが占有する。また Ag^+ 等の小さなイオンで交換すると、M(1)次にM(2)席のイオンと交換反応が起こる。これらの事実からも、各陽イオン位置にイオン選択性が有る事が明白に理解できる。

6. Heulandite型鉱物の水分子の分布

heulandite型のchannel中に存在する水分子席については数多くの報告が有り非常に混乱している。本稿では、その存在が幾つもの構造解析によって確認されているW(1)~W(7)、7個の水分子席について解説する。

7個の席のうちW(3)とW(4)席は常に占有率が大きい。これは、常に40%程度の占有率があるM(2)陽イオン分布と大きく関係している。前述した

ようにM(2)はM(2)'と共存できない、しかし図7に示すようにM(2)またはM(2)'いずれが存在する時でもW(3), W(4)の水分子はどちらかのM(2)と結合している。従って、W(3)およびW(4)の占有率はM(2)の占有率の2倍程度となり、大きな値をもつ。数多い解析例の中には、図6(b)の様にW(4)の位置が2回軸上からずれ、陽イオンがM(2)に在る時とM(2)'に在る時とでW(4)の位置が異なる場合もある。W(5)の占有率も、M(2)の場合と同様に1つのW(5)水分子には、M(1)またはM(1)'どちらか片方のみが結合していると仮定すれば巧く説明できる。実際Rb-heulanditeでは、W(4)と同様にW(5)の位置も2回軸上からずれ2つに分離している(図6(b))。しかし鉱物にMgが含まれる時はM(1)と共存できないM(4)が存在しそのM(4)もW(5)と結合しているため、W(5)の占有率はM(1), M(1)', M(4)の統計分布の関数となり、複雑な分布形態をとっている。

W(1)とM(3)席、W(2)とM(1)席は、原子間距離が短かすぎて共存できない。この統計分布の状況はM(1)が存在しない時は、M(3)-W(2)がM(3)が存在しない時はM(1)-W(1)が結合していると巧く説明できる(図8)。しかし、W(1)およびW(2)の占有率は、結合している陽イオンから期待される占有率よりも遥かに多く、一部の水分子は陽イオンと結合する事なく存在している。

W(6)およびW(7)の水分子の占有率もW(1)あるいはW(2)と同様に、結合している陽イオンから期待される占有率よりも遥かに多い占有率を示す。特にW(7)は、M(4)が存在しない時は、どの陽イオンとも結合しないような水分子席である。

図9は、骨格構造の酸素原子から 0.0\AA と 2.0\AA または、 2.8\AA と 3.2\AA の半径の球面によって仕切られた球殻が $y=0.0$ の鏡面と交わって出来た環、すなわち骨格構造の酸素原子より 2.0\AA 以下の距離の領域

Table 3. Occupancies of the sites for water molecule.

Extra-framework atomic sites	Kamloops CTL (22)	Kuruma CTL (12)	Agoura CTL (12)	Rb-HEU (22)	Azerbaijan HEU (14)	Ag-HEU (14)
W (1)	76 %	75 %	38 %	49 %	100 %	100 %
W (2)	37	45	44	59	50	35
W (3)	76	100	100	100	90	70
W (4)	88	100	100	100	100	95
W (5)	69	74	76	100	30	20
W (6)	74	91	83	93	50	50
W (7)	38	34	42	36		

* CLT and HEU mean clinoptilolite and heulandite respectively.

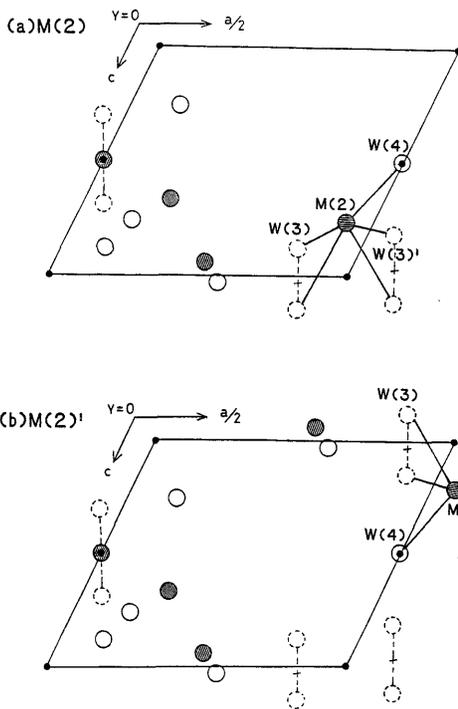


Fig. 7. The schematic representation of the M(2) position and its neighbouring water molecules. The pair of cations, M(2) and M(2)' can not be occupied simultaneously. W(3) and W(4) sites for water molecules, however, exist in either case.

を黒で、酸素原子と2.8~3.2Åの距離にある領域を斜線で示したものである。従って、黒部分は原子が存在できない領域、斜線部分は水分子のみならずK⁺, Rb⁺等の大きなイオンが分布可能な領域を示している。図9に示される様にW(1), W(2), W(6)およびW(7)席は環が2つ以上の集まる位置にあり、水分子の分布席として非常に好ましい。その為、結合陽イオンがなくても存在できるのである

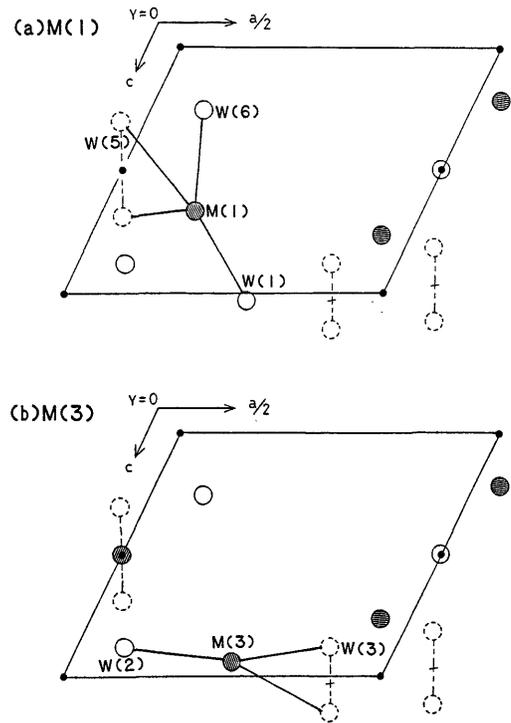


Fig. 8. The schematic representation of the M(1) position and its neighbouring water molecules (a) and that of M(3) (b). Note that the three pairs of positions; M(1)-M(3), M(1)-W(2), and M(3)-W(1) are forbidden.

う。図6(a), (b)に見られるようなW(2)からW(6)にかけて連続的な水分子の分布¹²⁾, K⁺でイオン交換した heulandite 構造中での水分子またはK⁺イオンの分布も¹⁹⁾, この図に於ける環の交錯した位置に対応していることは注目し値する。heulandite 型鉱物を加熱し脱水反応をさせると、これらの陽イオンと結合していないW(1), W(2), W(6)そしてW(7)の水分子席が一番最初に消滅すると予想さ

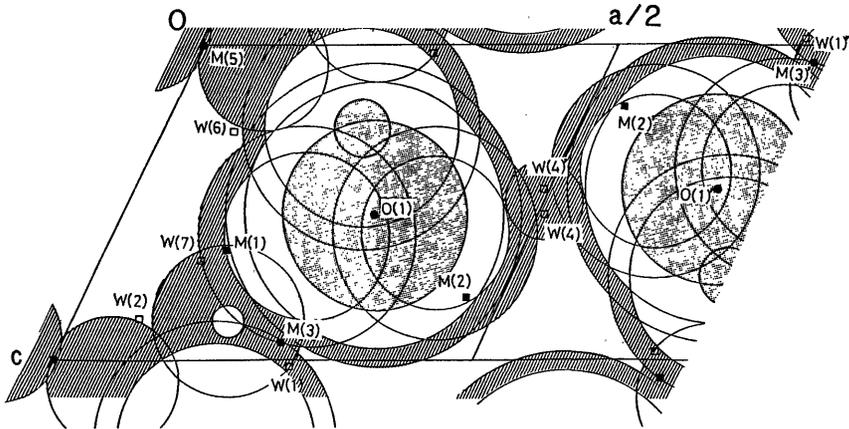


Fig. 9. Showing that the ruled area are collection of points in the mirror plane which are at the distances, in the range $2.8 \sim 3.2 \text{ \AA}$, from the nearest framework oxygen atoms (dark areas are those of points at distances smaller than 2.0 \AA). Extra-framework atomic sites and O(1) are listed.

れる。

7. 熱的安定性と陽イオンの分布

高温における脱水反応に伴って起きる channel 陽イオンの移動 (図 10) と骨格構造の変化とは大きな関係がある。ここでは陽イオン席の変化について概説し、高温状態での陽イオン分布と heulandite 型鉱物の熱的安定性との関係について論ずる。

M(1) 席は温度の上昇とともに消滅する。M(1) の陽イオンはその種類が Na^+ の時は M(3) 席に¹⁸⁾、また Ca^{++} の時は旧 M(5) あるいは W(6) 付近の陽

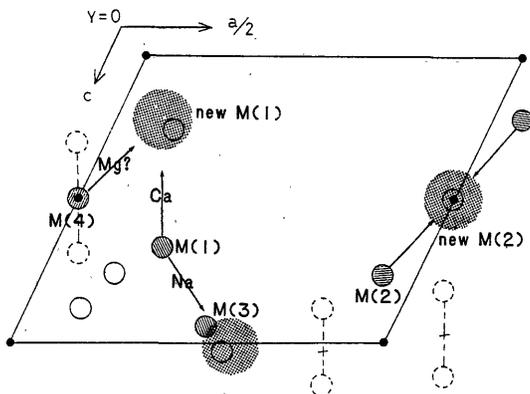


Fig. 10. The schematic representation of the changes of cation sites caused by the dehydration of the heulandite group of minerals. At the high temperature condition, extra-framework cations are situated in the dotted areas.

イオン席 (new M(1)) に移動する¹⁷⁾。heulandite B の構造では、この Ca^{++} などのイオン半径の小さく電価の大きいイオンが占有する新しい席が骨格構造の酸素原子と強く結合するため、heulandite の骨格構造は一部壊れている^{10, 17)}。

M(2) 席はその位置が、常温では水分子の存在した旧 W(4) 席 (new M(2)) に移動する^{10, 13, 17, 18)}。M(2) 席は、酸素原子と結合したままその位置を変化するため骨格構造に歪をもたらす、この歪は M(2) に存在するイオンの電価が大きいほど、またイオン半径が小さいほど大きい。すなわち、M(2) に多くの Ca^{++} が存在するほど大きな歪を骨格構造にもたらす。new M(1)、new M(2) 席とも、 K^+ の様なイオンで占有されている時は、骨格構造に大きな変化は起きない¹⁹⁾。

M(3) 席は、常温では K^+ 、 Rb^+ などの大きなイオンによってのみ占有されているが、高温では M(1) から移動して来た Na^+ も占有している。半径の大きなイオンが M(3) 席に存在すると高温でも heulandite の骨格構造が安定化されるという説も以前にはあったが、 Rb^+ で一部イオン交換した heulandite が 350°C 、16 時間の加熱で非晶質化する事実は、その可能性を否定している。しかし M(3) 席は、M(1) と共存できないため、M(1) の占有率を下げたり M(1) 席のイオンの電価を小さくする働き、M(1) 席の陽イオンを取込み new M(1) の生成を防ぐ働き等、骨格構造を壊す力を弱くする間接的な働きを持っている。

天然の clinoptilolite は、そもそもその Ca^{++} の含有量が少なく高温で生じる new M(1) および new M(2) 席の Ca^{++} 占有率が小さい。従って骨格を壊す力、歪ませる力は非常に弱く常温での構造を高温状態においても保持できる。 K^+ あるいは Rb^+ で channel 陽イオンをすべて交換した heulandite が安定なのは、new M(1)、new M(2) 席ともイオン半径の大きなイオンで占有されているため骨格構造には大きな歪が生じないからである。

heulandite (II) に分類される鉱物は clinoptilolite より Ca^{++} 含有量が多いため、おそらく高温状態で Ca^{++} が沢山占有した new M(2) 席が生成し骨格構造は歪むであろう。しかし、new M(1) の Ca^{++} の占有率が小さいため骨格構造を破壊する程十分な力は持たない。その為、高温での格子定数が heulandite A と heulandite B の中間の値を示したり、heulandite B から容易に heulandite A に復帰できる様な中間的な性質をもつ。

heulandite (I) や、 Rb^+ で一部イオン交換した heulandite が不安定なのは、M(1) および M(2) 席に十分な Ca^{++} が存在するため高温で骨格構造を壊す力を十分に有する new M(1) 席と new M(2) 席が生成するからである。

8. おわりに

本稿では、heulandite 型の鉱物の陽イオン及び水分子の分布について概括した。そして、脱水反応にともなう陽イオン席の移動の特徴をもとに、その熱的安定性について新しい仮説を提唱した。この仮説を検証する為には、イオン交換反応あるいは脱水反応にともなう陽イオン席、水分子席の移動や消滅、またそれに伴う骨格構造の変化など研究課題がまだ沢山残されている。特に、一部壊れた骨格構造を持つ heulandite B の結晶構造についてはいまだ決定的な報告がないため、精密な構造データが切望されている。

しかし、この様な極めて複雑な構造を持つゼオライトにおいても、その熱物性が含有陽イオンの種類とその脱水反応にともなう移動によって簡単に説明できる事実は、他のゼオライトの色々な物性もその結晶構造中での陽イオン分布との関係によって説明できる可能性を大きく開いたと言える。今後も数々のゼオライトの特性はその結晶構造との関係において理解がより進み、それらの知識はその特性を制御

したゼオライトの合成にも十二分に役立っていくことであろう。

参考文献

- 1) 例えば、高石哲夫、1985、鉱物学会年会(横浜)、7-12.
- 2) Mason, B. and Sand, L. B., 1960, *Amer. Mineral.*, **45**, 341-350.
- 3) Mumpton, F. A., 1960, *Amer. Mineral.*, **45**, 351-369.
- 4) Shepard, A. O. and Starkey, H. C., 1966, IMA, Mineral Soc. India, 156-158.
- 5) Alietti, A., Gottardi, G., and Poppi, L., 1974, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **21**, 291-298.
- 6) Alberti, A., 1972, *Amer. Mineral.*, **57**, 1448-1462.
- 7) Boles, J. R., 1972, *Amer. Mineral.*, **57**, 1463-1493.
- 8) Merkle, A. B. and Slaughter, M., 1968, *Z. Krist.* **145**, 1120-1138.
- 9) Alberti, A., 1972, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **18**, 129-146.
- 10) Alberti, A., 1973, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **19**, 173-184.
- 11) Bartl, H., 1973, *Z. Krist.*, **137**, 440.
- 12) Koyama, K. and Takéuchi, Y., 1977, *Z. Krist.*, **145**, 216-239.
- 13) Alberti, A., 1975, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **22**, 25-37.
- 14) Bresciani-Pahor, N., Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., Russo, E. and Comin-Chiaramonti, P., 1980, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1511-1514.
- 15) Bresciani-Pahor, N., Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L. and Russo, E., 1981, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2288-2291.
- 16) Mortier, W. J. and Pears, J. R., 1981, *Amer. Mineral.*, **66**, 309-314.
- 17) Alberti, A. and Vezzalini, 1983, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **31**, 259-270.
- 18) Kudoh, Y. and Takéuchi, Y., 1983, *Mineral. J.*, **11**, 392-406.
- 19) Galli, E., Gottardi, G., Mayer, H., Preisinger, A. and Passaglia, E., 1983, *Acta Cryst.*, **B39**, 189-197.
- 20) Petrov, O. E., Karamaneva, T. A., and Kirov, G. N., 1984, *Compt. rendus l'Acad. bulare des Sci.*, **37**, 785-788.
- 21) Petrov, O. E., Filizova, L. D., and Kirov, G. N., 1985, *Compt. rendus l'Acad. bulare des Sci.*, **38**, 603-606.
- 22) Sugiyama, K. and Takéuchi, Y., 1986, Proc. 7th Intern. Conf. Zeolites (Japan), Kodansha Ltd., Tokyo, 449-456.
- 23) Mortier, W. J., Pluth, J. J. and Smith, J. V., 1975, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 1317-1325.