

《解説》

ゼオライトの成長と結晶構造

東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室 秋月 瑞彦

1. 準安定ゼオライト構造の成因

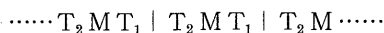
熱水で成長する aluminosilicate においては、骨格 (framework) の密度が低下するにつれ、しだいに構造の安定性も低下する。そして、成長速度や不純物などの Kinetics が重要な要素に成り始める。ゼオライトが成長するとき、成長面上で四面体を下から支える水和物が必要である。channel があまりにも大きすぎ、支え無くして成長面上に四面体を積み上げることはできない。アルミニウムが少なくなると、この支えはしだいに中性になり、 H_2O や有機物の分子がその役目を果たす。天然に存在しない silicalite では Al/Si 比は 1/4000 と極めて小さいが、ゼオライトに似た性質を持っている。シリコンを置換するアルミニウムが増加すると、電荷のバランスを保つためにアルカリイオンが必要になり、その水和物が四面体の支えとなる。大きな陽イオンと小さな陽イオンの混合物はその中間の大きさのイオンとして働く。1 種類の陽イオン (non-framework cation) を含む水和物よりも 2 種類以上の陽イオンを含む水溶液の方でゼオライトは生成し易い (Liebau, 1985)。陽イオンが 1 種類であると水和物の大きさは決ってしまい、成長する骨格の構造もまた限定される。温度や圧力を考慮したとき、必ずしもその構造が生じ易いとはかぎらない。しかし、陽イオンが 2 種類以上存在すると、水和物の大きさと骨格の構造のかね合にゆとりができ、ゼオライトは生成し易いのであろう。骨格の密度の大きいゼオライトほど、その逆のものに比べて、より高温で生じ易いと言われているが、天然のゼオライトを見ると、必ずしもそのように都合のよい関係ばかりとは言えない。陽イオンや水和物の大きさ以外に、幾つかの陽イオンの組合せなども考えねばならない。

でき上がった丈夫な骨格には、もはや支えは不要であり、少し熱を加えると H_2O は抜け去る。laumontite や heulandite のように支えを取りはずしかけると、骨格が歪んでしまうものも若干ある。水はゼオライトを作るには不可欠なものであるが、多くの場

合でき上がったゼオライト構造にとっては、水は単なる不純物にすぎないのかもしれない。

結晶学の最も基本的なものとして、「面角一定の法則」と言うのがある。Steno がアルプスの水晶で見出し、Romé del'Isle が一般化したものである。もう 1 つ重要なものに Haüy の「有理指数の法則」がある。これらの法則を押し進めると、「結晶は同じ単位格子が規則正しく積み重なり、三次元的に安定な構造よりなる」との考えに到達する。すなわち、どの結晶面で成長しようとも同じ結晶構造が作られ、結晶内部のイオンは周りのすべてのイオンと電氣的に釣合っていることになる。実際、多くの結晶はそのようになっていて、しかし、これは平衡に近い状態で成長した時のことである。多くの鉱物は成長温度が低いため、平衡から遠い状態で生成する。非平衡下にはどのような成長が起っているのだろうか。

稀薄溶液から成長するとき、 $Si(OH)_4$ などの小さな粒子が結晶表面に達し、そこで水を放つと共に結晶構造に組み込まれる。従って、成長表面上のイオンはその直下やステップの側面上のイオンとのみ釣合っておればよい。無論、上からどんどんイオンが降りそそぎ成長する。この三次元に成る過程で表面のイオンは拡散し、三次元的に安定な位置に落ち着く。しかし、これは平衡に近いときの話で、実際には表面上で拡散する時間的ゆとりが無く、表面上にて釣合った状態で降りそそぐイオンによって凍結されてしまい、それが次々に積み重なり準安定な構造が作られる。結晶面が違えば表面に露出している原子の配列も違う。したがって、表面での釣合状態も結晶面ごとに違い、そのため分域間で結晶構造 (対称性) が違ってしまふ。



上記の一次元の構造を考えてみよう。T は四面体で M は四面体に直接配位している陽イオンである。たて線は対称面である。電氣的釣合から T の一部にアルミニウムが入る。結晶面上のステップが左より右へ動けば、 T_1 は M の後で生じる。すなわち、M

(陽イオン)の影響を受けながら T_1 は生じる。一方、 T_2 はMが作られる前に生じる。すなわち、陽イオンの影響を受けずに T_2 は生じる。aluminosilicate の電氣的釣合を考えれば、 T_1 にAlが T_2 にSiが入り、orderな構造が得られる。もし、ステップが右より左へ動けば逆に T_2 にAlが T_1 にSiが多く入る。そして、ステップの方向の違いによって、双晶が生れる。水平なステップが下より上に動けば、ステップは対称面に垂直である。このとき、 T_1 、 T_2 はMに対し等価であり、Al/Si比は両サイトで同じになり、disorderな構造が生じる。ステップが対称面に対し垂直であるか傾斜しているかによって disorderに成ったり orderに成ったりする。さらに傾斜の角度によって orderingの度合も変る。温度が低いとこの構造は凍結されて orderingの異なる分域構造が作られる。鉱物の名前は化学組成と結晶構造によって決められる。したがって、名前の異なる幾つかの鉱物が1つの結晶を作り上げている。

ゼオライトは特異な性質を持っているが、その構造もまた特異な成立過程を持っている。テキストブックを開くと、ゼオライトそれぞれの対称性や結晶構造が記載されている。しかし、そのように簡単なことでは無い。1つの結晶が幾つかの異なる構造から成っているからである。

Edingtonite ($Ba_2Al_4Si_6O_{20} \cdot 8H_2O$)

(Akizuki, 1986)

edingtonite は natrolite などと同じく “fibrous zeolite” に属する。1825年の記載で現在までに知られている46種類のゼオライトのうち、13番目の発見である。1番目は chabazite で1792年のことであるから、edingtonite の発見はかなり早い時期のことである。湯ヶ原沸石の発見は1952年であるが、すでに10か所程度の産地が知られている。

edingtonite はまだ5か所であり、かなり稀らしいゼオライトである。edingtonite は harmotome と共にバリウム沸石であるが、harmotome の方はそれほどの稀産ではない。

edingtonite の研究史は古いから、幾つかの論文が在る。1934年に英国の Hey が edingtonite のデータを次のように整理した。

正方晶系 $2V_x = 15 \sim 20^\circ$

斜方晶系 $2V_x = 54^\circ$

正方晶系では $2V=0$ であるから、正確には正方晶系ではないが、X線の判定による。

その後、スウェーデンの Böhlet 鉱山とカナダの Ice River 産の edingtonite も詳しく調べられた。

スウェーデン産

Taylor and Jackson (1933) 正方晶系

Galli (1976) 斜方晶系

カナダ産

Mazzi et al. (1984) 正方晶系

Grice et al. (1984) 斜方晶系

同一産地に2種類の edingtonite 結晶が存在していても良いかも知れないが、同一結晶中にこの2種類の構造が共存しているに違いない。筆者はこの信念のもとに、カナダ、Ice River 産の edingtonite を調べることにした。このゼオライトはカナダ国立博物館の Grice らによって発見された。Ice River はロッキー山脈に在り、文字通り氷河である。海拔2200mの山に深さ1500mのU字谷が在り、原地への接近は大へんむずかしい。低地ではやぶが歩行を困難にし、そこを抜けると垂直な崖に出合う。地形的な問題以外に突風や地吹雪が試料採集を一層困難にしている。岩石はアルカリ岩で、カルサイトの上に成長している。

形態は図1に示す。長さ7mm位の柱状結晶で、稀れには柱面の一部が支えられて、両端の見られるものがある。図2はほぼ結晶の中心を通り(110)面に対しやや傾斜した薄片の偏光顕微鏡写真である。この edingtonite は中心部と周辺部より成る。周辺部は中心部よりも K_2O に若干富んでいるのを除けば、両者間で化学組成の違いはほとんど無い(Grice et al., 1984)。周辺部は無色透明で、中心部は不純物のためやや乳白色である。中心部は双晶から成り、その輪郭は自形でない。周辺部の作られる直前に、

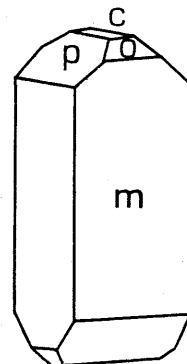


図1 カナダ、Ice River 産 edingtonite の結晶形態図

p ($\bar{1}\bar{1}1$), o (111), c (001), m (110)

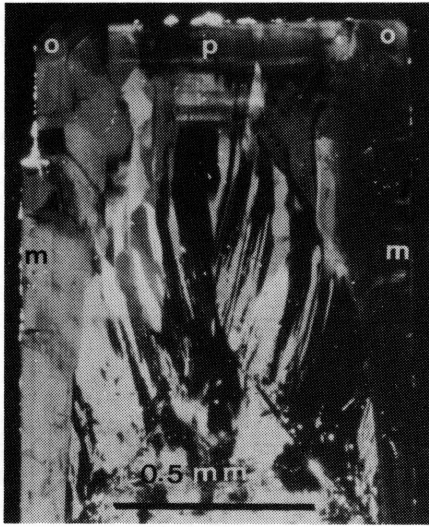


図2 edingtonite 薄片の偏光顕微鏡像
(交叉ニコル)

(110)面よりc軸方向に約 10° 傾いている。
双晶からなる他形の中心部とm {110}, o {111}およびp {111} 分域を持つ自形の周辺部が見られる。

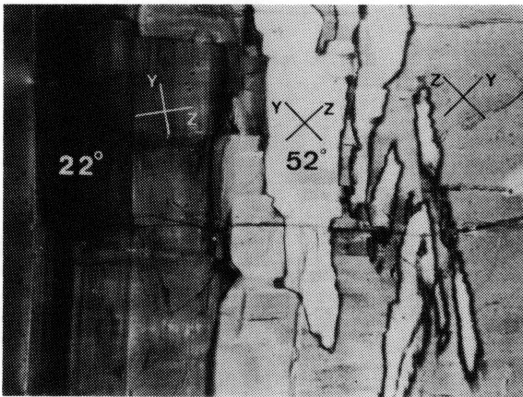


図3 edingtonite の(001) 薄片の偏光顕微鏡像
(交叉ニコル)

この結晶は若干溶けたかもしれない。周辺部は幾つかの分域から成り、表面にはそれらに対応する結晶面が見られる。

図3は結晶の伸び方向(c軸)に垂直で、結晶の中頃を通して作られた薄片の偏光顕微鏡像である。中心部(右側)に双晶が見られる。 $2V_x = 52^\circ$ 。周辺部(左側)には成長縞は存在するが、双晶は無い。 $2V_x = 22^\circ$ 。光学的弾性軸Y, Zを図に示している。中心部のY, Z軸はそれぞれ結晶軸のbとa軸に平行で、

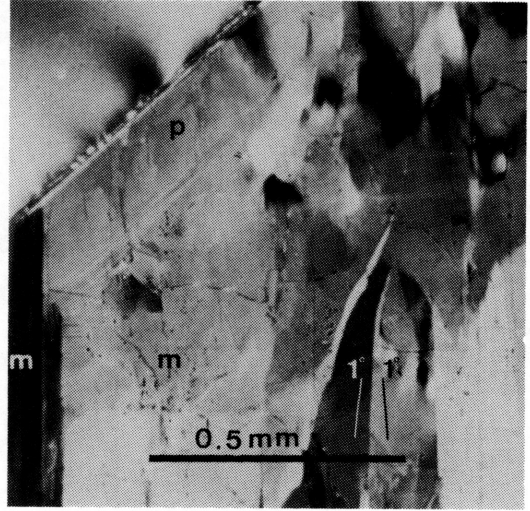


図4 edingtonite の(110)薄片における
{110}分域の偏光顕微鏡像(交叉ニコル)

他の分域(m, p)が結晶の端に見られる

中心部は斜方晶系である。一方、周辺部ではY, Z軸は結晶軸と一致しなく、単斜晶系か三斜晶系である。図4は{110}分域を通り、(110)に平行な薄片の偏光顕微鏡写真である((110)面で成長して生じた分域 sector を{110}分域と言う)。光学的方位(X軸)はc軸に対し若干傾斜しており、{110}分域は三斜晶系である。

($\bar{1}\bar{1}1$)面上には成長丘が在り、微斜面に対応する分域が($1\bar{1}1$)薄片に見られる。(111)面上にはステップは無く、細かいキンクが在り、薄片の偏光顕微鏡像は不均質ではあるが、特別規則正しい分域は見られない。

各分域の光軸角($2V_x$)を測定すると、次のようになる。

$$\begin{array}{l} \text{周辺部} \left\{ \begin{array}{l} \{110\} \text{分域} \\ \{111\} \text{ " } \\ \{\bar{1}\bar{1}1\} \text{ " } \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2V_x = 22^\circ \\ 2V_x = 20 \sim 50^\circ \\ 2V_x = 52^\circ \end{array} \\ \text{中心部} \quad \quad \quad 2V_x = 52^\circ \end{array}$$

中心部はすべて $2V_x = 52^\circ$ で光軸角が大きく、周辺部の多くは $2V_x = 22^\circ$ 位で小さい。すなわち、周辺部は中心部に比べて、より正方晶系に近い。光軸角の小さな分域では格子定数 a_0 と b_0 の差は小さいため、単結晶解析では良い結果は得られない(Grice et al., 1984)。そこでディフラクトメーターで調べることとした(図5, 表1)。光学的性質ごとに分域

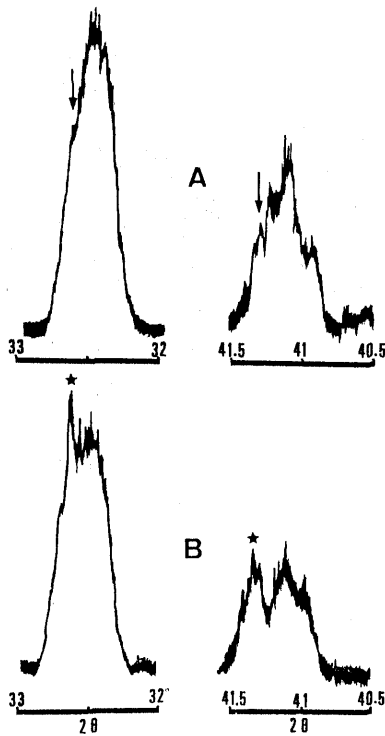


図5 edingtonite の X線回折像

Aは上部透明部, Bは下部白色部, 矢印で示した2つのピークは星印のものに対応する

表1 edingtonite の格子面間隔

A	B	orthorhombic		tetragonal
		<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
2.754	2.761 (Å)	131	2.763	2.753
	2.755			
	2.750			
	2.742	311	2.741	
2.203	2.203	141	2.201	2.192
2.195	2.195			
2.189	2.186			
2.183	2.183	411	2.181	

を分離できれば良いが, 結晶が小さいためそれは不可能である。そこで先端の透明な所と下部の不透明な部分に分けた。他のピークと重ならない, 強度が大きい, 回転角 2θ が大きい, との条件に合う2種類のピークを選んだ。表1を読むと, この試料はすべて斜方晶系である。また図5を読むと, 中心部の多いB図は外側のピークが大きく, 周辺部のA図では内側のピークが大きい。したがって, 光軸角より

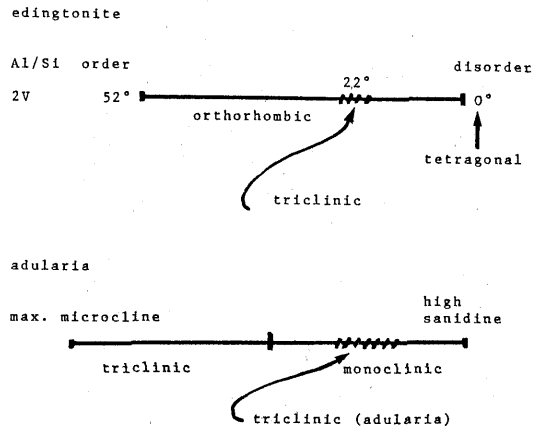


図6 edingtonite と adularia の Al/Si ordering, $2V$ 値および対称性の関係

予想したように, 周辺部は中心部に比べて正方晶系に近い。単結晶で解析するとき, 双晶の無い部分を選ぶから, 必然的に正方晶系に近い部分を選んでしまう。Mazzi et al. (1984) が正方晶系と解析したのは周辺部の無双晶の所であろう。尚, Grice et al. (1984) は試料全体を粉末にし, ディフラクトメーターで解析した。

さて, X線的には斜方晶系であるが, 光学的には $\{110\}$ は三斜晶系である。光学的に三斜晶系であれば, その単位格子もまた三斜晶系である。図6に edingtonite と adularia (カリ長石) の Al/Si ordering, $2V$ 値および対称性を示した。edingtonite では, $2V_x = 52 \sim 22^\circ$ で, 0° には成らない。したがって, 斜方晶系で正方晶系ではない。さらに $2V_x = 22^\circ$ 付近は三斜晶系である。似たような関係が adularia でも見られる。microcline は三斜晶系で Al/Si は order, sanidine は単斜晶系で disorder である。しかし, adularia の幾つかの分域は disorder であるが三斜晶系である。edingtonite, adularia 共に disorder であっても, Al/Si 比が各サイトで少しずつ異なり, そのため三斜晶系まで対称性が低下している。これらはすべて結晶表面上での電氣的釣合に原因がある。edingtonite には単斜晶系のものも存在するかもしれない。かくして, edingtonite は斜方晶系から三斜晶系まで変化しており, 正方晶系 ($2V = 0^\circ$) は発見されていない。

Stilbite ($\text{NaCa}_4\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$)

(Akizuki and Konno, 1985)

stilbite は日本語名束沸石と言い、(010)と平行に板状結晶が連晶している。1801年の記載で2番目である。産地は極めて多い。stilbiteの光学的な研究は1886年のLangemanや1890年のRinneのものまで逆のぼる。それらの研究によると、stilbiteは幾つもの分域に分かれ、三斜晶系に属する。しかし、最近のどのテキストブックを見ても、stilbiteは単斜晶系で三斜晶系としたものは一冊も無い。stilbiteの仲間はstellerite ($\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$)とbarrerite ($\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)がある。この2つは斜方晶系である。

stilbiteとstelleriteの分域とその結晶学的方位を図7は示した。stilbiteの結晶軸の取り方はテキストブックによって違っている。Dana's System of Mineralogy, Kerr (1959)のOptical MineralogyおよびGottardi and Galli (1985)のNatural Zeolitesでは図7と同じで、結晶の伸長方位がa軸で双晶面は(001)となっている。一方、Winchell (1951), Deer et al.(1963), 都城・久城(1976), 黒田・諏訪(1983)らのテキストブックでは、伸び方向がc軸で双晶面は(001)である。伸び方向がc軸であれば双晶面は(100)であろう。最近のX線解

析で得られた結晶構造図に合せれば、伸長方向はa軸である。

stelleriteでは鏡面は(100), (010), (001)と平行に計3枚存在している。stilbiteでは鏡面は双晶面に変わり、2つのm分域は双晶の関係に成っている。三斜晶系stilbiteでは双晶面は3枚存在するが、上記テキストブックでは、その内の1つ(001)が記されている。stellerite中にNaが入ってくると、channel中でNa-Ca間に電気的反撓が起り、四面体を連鎖反应的に次々と同一方向に回転させ(Galli, 1971), 斜方晶系から単斜晶系へと対称性は低下する(図8)。(110)面はstelleriteの対称面に対し傾斜しており、2つのm{110}, \underline{m} {110}分域は単斜晶系で互いに双晶の関係になる。しかし、(001)面はstelleriteの対称面に垂直であり、四面体の右と左の回転は同じ確率で起る。そのため、{001}分域は回転のdisorderのため斜方晶系の対称性は保持

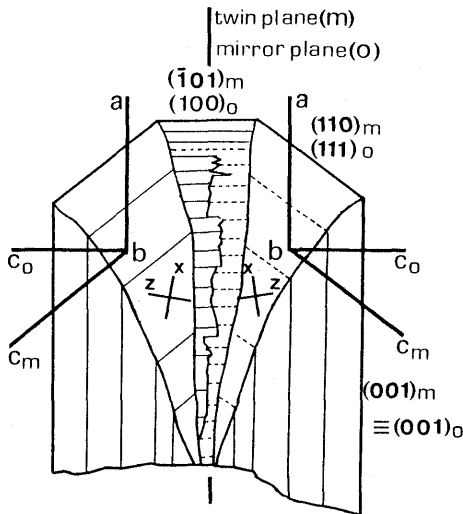


図7 stilbiteの(010)薄片の偏光顕微鏡像(交叉ニコル)のスケッチ

単斜晶系 stilbite (m)と斜方晶系 stellerite (o)の結晶方位関係と成長分域、実線と点線で示した{110}と{101}分域は上下軸に対し互に対称的である。光学的弾性軸(X, Z)を示している。

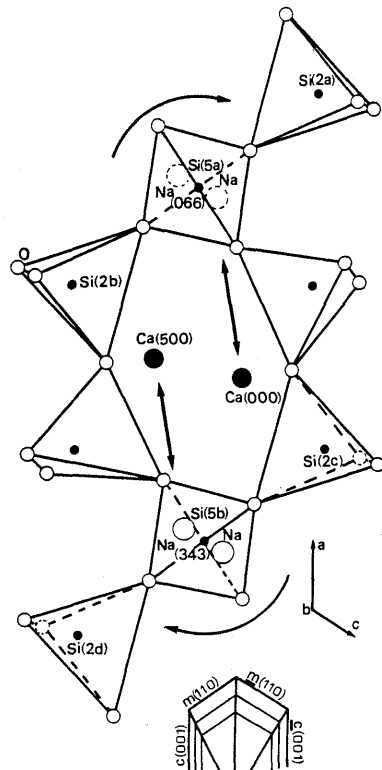


図8 b軸に沿って投影されたstilbiteの結晶構造図

数字は原子の高さ、四面体とNa原子の回転をカーブした矢印で示した。Na-Ca間の反撓は直線の矢印で示した。模式的な内部組織を下に示した。(Galli and Albert, 1975から)

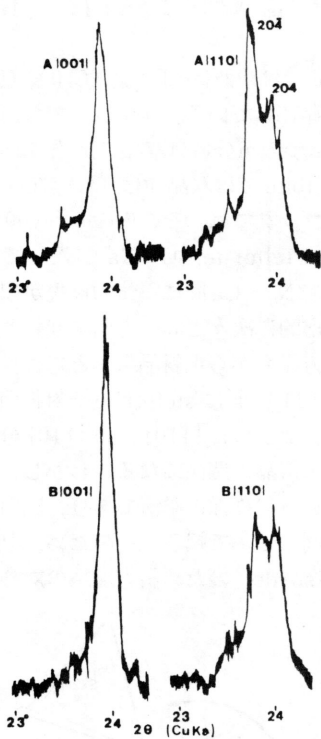


図9 インド, Poona産 stilbite (試料A, B) の {001} と {110} 分域のX線回折像

される。1つの結晶の中に斜方晶系と単斜晶系の構造が共存する。これはX線で確かめられる(図9)。インド, Poona産 stilbite (試料A, B) より {001} と {110} 分域を分離し、ディフラクトメーターで調べた。{001}分域のピークは1本で、{110}分域では2本に分かれている。Passaglia et al. (1978)はこのピークに分かれ方から、結晶軸間の角度 β を算出する式($90^\circ + 2.466 \Delta = \beta \pm 0.05$, $\Delta = 2\theta_{204} - 2\theta_{20\bar{4}}$)を導いた。その式を用いて計算すると、{001}分域では $\beta \cong 90^\circ$ 、{110}分域では $\beta = 90.5^\circ$ であった。また両分域のNa₂O, K₂Oを分析したところ、分域間に化学組成の違いは認められなかった。その結果、{001}分域では四面体の回転はdisorderで斜方晶系、{110}分域ではorderで単斜晶系である。

さて、次にa軸に垂直な薄片を作り、偏光下に見てみよう(図10)。平行連晶の境を太い矢印で示している。この矢印の間の結晶は光学的な双晶から成っており、その双晶面が(001)上に現われている所で細い矢印で示したように、結晶面は折れ曲っている。U-ステージで測定したところ、光学的弾性軸はb軸と一致しない。他の分域も似たようなもので、

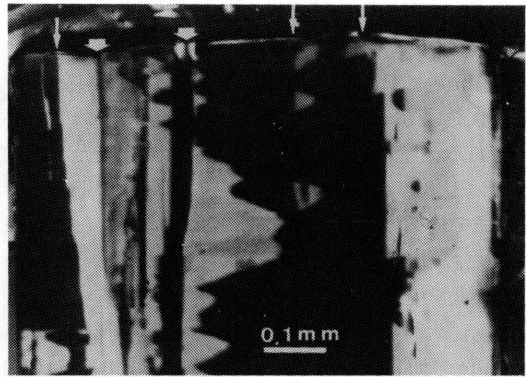


図10 stilbiteのa軸に垂直な薄片における{001}分域の偏光顕微鏡像(交叉ニコル) Poona産

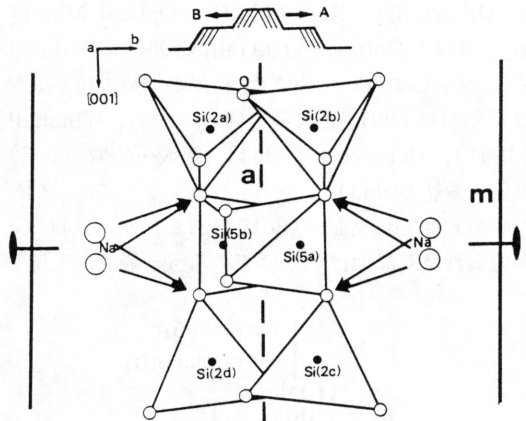


図11 a軸に沿って投影したstilbiteの部分的結晶構造図

2つの成長ステップ(A, B)は小さな矢印の方向に動く。Naに直接配位している4つの酸素を大きな矢印で示している。鏡面は垂直、2回回転軸は左右方向。

stilbiteは三斜晶系である。図11はa軸に垂直な面に投影した結晶構造図である。Naに直接配位している四面体だけを描いている。電気的釣合のため、これらの四面体だけにアルミニウムが多く入る。図の上部に(001)面上の微斜面のステップを描いている。微斜面の面角は極く小さなものでも、ステップの動く方向は全くの反対である。ステップがAの方向に動くとしよう。Si(2a), Si(5b), Si(2d)の3つの四面体はNaが生じた後に作られる。すなわち、Naの電気的影響下にこれらの四面体は作られ、アルミニウムが多く入る。特にSi(5b)の四面体では

2つの酸素がNaに配位しており, Si(2a)やSi(2d)に比べてSi(5b)サイトにアルミニウムが多く入る。一方, Si(2b), Si(5a), Si(2c)の四面体はNaの作られる以前に生じ, シリコンが多く入る。ステップが逆にBの方向に動けば, この関係も逆になり, ステップがA方向に動く分域との間で双晶が生れる。

Galli (1971) の構造解析によると, Si(5)サイトはアルミニウムを多く持ち, かつ2つに割れている。Si(2)サイトも割れているようであるが, 明瞭でない。光学的に三斜晶系であるから, Si(2)サイトも割れているものと思われる。Na-Caの反撓により四面体は回転し, 斜方晶系から単斜晶系へと対称性は低下する。さらに, Al/Siのorderingにより三斜晶系へと下る。そのため, 斜方晶系の3枚の鏡面は3枚の双晶面になる。

stelleriteは斜方晶系である。stelleriteと言われているものでも, 光学顕微鏡下には不均質で, 斜方晶系より低下しているものが多い。Galli and Passaglia (1973) はイタリー, サルディニア産のstelleriteを記載しているが, 光学的にも均質で斜方晶系とのことである。Caは水分子で完全に囲まれており, 四面体の酸素に直接配位していない。したがって, Ca⁺⁺の電気的影響は均等に四面体に与えられ, Al/Siはdisorderになる。

対称心の無いゼオライト

Passaglia and Sacerdoti (1982) はstellerite(空間群Fmmm)のCaをNaで置換し, barreriteを作った。本来barreriteの空間群はAmmaであるが, 生じたbarreriteは依然Fmmmであった。Naイオンはbarreriteにおける可能な位置にdisorderに入っているためである。イオン置換はいろいろな方向からchannelを通して行われるから, 総計的に対称性の高い状態に保たれる。一方, 結晶表面で成長するのは一方向であり, 結晶成長は本来対称心の無い現象である。したがって, 結晶表面上で生じたorderな構造は対称心を持たないであろう。

表2は圧電効果や焦電効果の見られるゼオライトを示している。トパーズは本来対称心のある鉱物であるが, OH/FのorderingやO→Hの方位のorderingにより対称心の無い三斜晶系にまで対称性は低下しているものがある。またカリ長石も本来対称心を持っているが, adulariaには対称心は無い。しかし, X線による構造解析の論文では, 丸印以外のものは対称心を持っている。*印は光学的に三斜

表2 圧電-焦電効果より見た対称心の無い鉱物およびその空間群

thomsonite	Pcnn
* edingtonite	°P2 ₁ 2 ₁ 2
laumontite	C2/m
gismondine	P2 ₁ /c
* harmotome	P2 ₁ /m
gmelinite	P6 ₃ /mmc
epistilbite	C2/m
heulandite	C2/m
* stilbite	C2/m
brewsterite	P2 ₁ /m
* yugawaralite	°Pc
natrolite	°Fdd2
scolecite	°Fdd2
* topaz	Pbnn
* adularia	C $\bar{1}$

丸印: 対称心の無い空間群

星印: 光学的に三斜晶系

晶系である。ステップの側面上での電気的釣合によって, orderingの度合が各サイトで少しずつ異なり, 対称心を欠くためである。*印の鉱物の空間群はP1まで下っているであろう。

おわりに

筆者はchabazite(Akizuki, 1981), analcime(Akizuki, 1981), stilbite(Akizuki and Konno, 1985), harmotome(Akizuki, 1985)等のゼオライトやその他の幾つかの鉱物のatomic orderingと結晶成長の関係を研究して来た。これらの研究から得た一般的法則を基に, 2つのゼオライト(edingtoniteとstilbite)の構造と組織の成因を論じてみた。合成ゼオライトでは成長が速いため, Al/Si等はdisorderし, より高い対称性に成っているであろう。

文 献

- Akizuki, M.: Origin of optical variation in chabazite. *Lithos*, **14**, 17-21, 1981.
 Akizuki, M.: Origin of optical variation in analcime. *Amer. Miner.*, **66**, 403-409, 1981.
 Akizuki, M.: The origin of sector twinning in harmotome. *Amer. Miner.*, **70**, 822-828, 1985.
 Akizuki, M. & Konno, H.: Order-disorder of Al/Si and the internal texture of stilbite. *Amer. Miner.*, **70**, 814-821, 1985.
 Akizuki, M.: Al/Si ordering and twinning in edingtonite.

- nite. (Preparation)
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J.: Rock forming minerals. Longman, 1963.
- Galli, E.: Refinement of the crystal structure of stilbite. *Acta Cryst.*, **B27**, 833–841, 1971.
- Galli, E.: Crystal structure refinement of edingtonite. *Acta Cryst.*, **B32**, 1623–1627, 1976.
- Galli, E. & Passaglia, E.: Stellerite from Villanova Monteleone, Sardinia. *Lithos*, **6**, 83–90, 1973.
- Grice, J. D., Gault, R. A. & Ansell, H. G.: Edingtonite: the first two Canadian occurrences. *Canadian Miner.*, **22**, 253–258, 1984.
- Hey, M. H.: Studies on the zeolites. VI. Edingtonite. *Min. Mag.*, **23**, 483–494, 1934.
- 黒田吉益・諏訪兼位：偏光顕微鏡と岩石鉱物，共立出版，1983.
- Langeman, L.: Beiträge zur Kenntniss der Mineralien: Harmotom, Phillipsit und Desmin. *N. Jahrb. Miner. Geol. und Palaeont.*, **2**, 83–141, 1886.
- Liebau, F.: Structural Chemistry of Silicates. Springer-Verlag. 1985.
- 都城秋穂・久城育夫：岩石学 I，共立出版，1972.
- Mazzi, F., Galli, P. E. & Gottardi, G.: Crystal structure refinement of two tetragonal edingtonites. *N. Jahrb. Mineral. Mont.*, 373–382, 1984.
- Passaglia, E. & Sacerdoti, M.: Crystal structural refinement of Na-exchanged stellerite. *Bull. Miner.*, **105**, 338–342, 1982.
- Passaglia, E., Galli, E., Leoni, L. & Rossi, G.: The crystal chemistry of stilbites and stellerites. *Bull. Miner.*, **101**, 368–375, 1978.
- Taylor, W. H. & Jackson, R.: The crystal structure of edingtonite. *Zeit. Krist.*, **86**, 53–64, 1934.
- Winchell, A. N. & Winchell, H.: Elements of Optical Mineralogy, Part II, 4th ed. John Wiley, New York, 1951.