

《解説》

Fibrous Zeolites の鉱物化学

早稲田大学理工学部資源工学科 山崎淳司，大塚良平

1. はじめに

天然産ゼオライトの分類については、従来より Meier¹⁾、Breck²⁾、Barrer³⁾ などによる多くの方法が提唱されているが、現在、鉱物学的に最も適当であると考えられるのは、Gottardi and Galli⁴⁾ による分類で、これによると以下の6群に分けられる。

- 1) Fibrous zeolites
- 2) Zeolites with singly connected 4-ring chains
- 3) Zeolites with doubly connected 4-ring chains
- 4) Zeolites with 6-rings
- 5) Zeolites of the mordenite group
- 6) Zeolites of the heulandite group

このうち、fibrous zeolites groupは4-1SBU (Secondary Building Unit)¹⁾ を基本単位とし、その骨格構造が鎖状をなす鉱物種の一類である。従って、この構造におけるc軸方向の周期は、約6.6 Åとなる。さらに、この骨格構造を構成するTO₄四面体におけるSiとAlの分布には、秩序型と無秩序型があり、前者でLowenstein則に従うのは natrolite 型の分布と thomsonite 型の分布の2種類のみである(図1)。これらのSi/Alの理想組成比は、それぞれ1.5および1.0となる。さらに幾何学的な考察から、この鎖状構造単位の連結方法は3通り有り、

それらの組合せにより、6通りの構造が可能となるが^{5,6)}、そのうち現在までに見出されているのは、natrolite 型、thomsonite 型および edingtonite 型の3通りしかない。鉱物種としては、現在8種が記載されている(表1)。ただし、このうち parnatrolite は tetranatrolite の加水相であるから⁷⁾、同一種と考えてよい。従って、今後さらに他の可能な構造をもつ鉱物種が天然に産する可能性は十分にある。

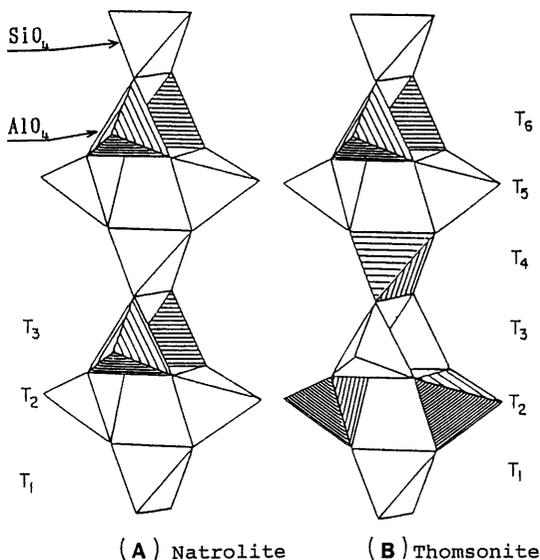


図1 Natrolite 型(A)および thomsonite 型(B)の四面体鎖構造⁸⁾

表1 Fibrous zeolites の分類⁴⁾

| Name | Schematic formula | Symmetry | IUPAC code |
|----------------|---|---|------------|
| Natrolite | Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀) · 16 H ₂ O | Fdd2 | NAT |
| Mesolite | Na ₁₆ Ca ₁₆ (Al ₄₈ Si ₇₂ O ₂₄₀) · 64 H ₂ O | Fdd2 | NAT |
| Scolecite | Ca ₈ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀) · 24 H ₂ O | F1d1 or Cc | NAT |
| Tetranatrolite | Na ₈ (Al ₈ Si ₁₂ O ₄₀) · 8 H ₂ O | I4̄2d | NAT |
| Paranatrolite | Na ₈ (Al ₈ Si ₁₂ O ₄₀) · 12 H ₂ O | pseudo-orthorhombic | NAT |
| Gonnardite | Na ₈ Ca ₂ (Al ₉ Si ₁₁ O ₄₀) · 12 H ₂ O | I4̄2d | NAT |
| Thomsonite | Na ₄ Ca ₈ (Al ₂₀ Si ₂₀ O ₈₀) · 24 H ₂ O | Pcnn | THO |
| Edingtonite | Ba ₂ (Al ₄ Si ₆ O ₂₀) · 8 H ₂ O | P4̄2 ₁ m or P2 ₁ 2 ₁ 2 | EDI |

本稿では、そのうち natrolite 系列 (natrolite-mesolite-scolecite) および gonnardite 系列 (tetra-natrolite-gonnardite) の 5 鉱物種について、著者らが行ってきた鉱物化学的研究の一部を紹介し、問題点についても触れたい。

2. Natrolite 系列

Natrolite, mesolite および scolecite の 3 鉱物種は、いずれも同じ natrolite 型骨格構造を持ち、Si, Al 配列は秩序型である⁸⁾。また、含有する交換性陽イオンは、ほとんど Na および Ca イオンのみで、理想組成ではそれぞれ $Na/(Na + Ca) = 1, 0.5, 0$ (原子比) である。従って、これらは $Na^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}$ 置換による連続固溶体をなすと考えられる。しかし天然に産するものは極めて狭い組成領域に限られており、これらの $Na/(Na + Ca)$ 比が中間の組成のもの、または Si/Al 比が 1.50-1.62 以外のものについては、その産出が報告されておらず、従ってその性質も知られていない (図 2)。また、natrolite 系列のイオン置換に関する研究もいくつか発表されているが⁹⁻¹⁴⁾、十分とは言い難い。とくに等温イオン交換曲線は、いずれの鉱物種についても全く報告されていない。

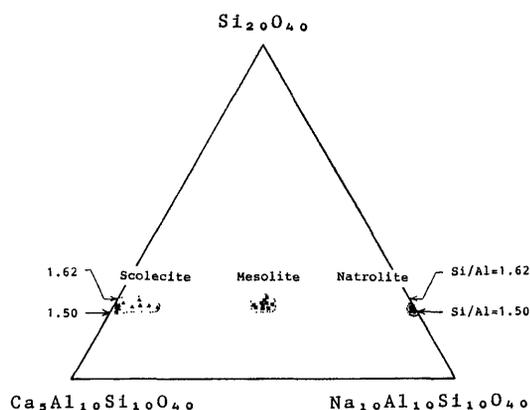


図 2 Natrolite-mesolite-scolecite 系の化学組成領域⁸⁾

2.1 $Na^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}$ 置換系列の格子定数と脱水挙動

著者らは、天然では得られ難い natrolite-mesolite-scolecite 系列の中間組成物について検討するために、天然産試料について Na^+ または Ca^{2+} 置換を行い、一連の組成のものを作成し、格子定数および脱水挙動を検討した¹⁵⁾。

2.1.1 格子定数

今回の処理により得られた全ての置換物は、粉末 X 線回折パターンにおいて単一相と認められた。天然産試料および得られた一連のイオン置換物の、交換性陽イオンの Na 比 ($Na_2O/(Na_2O + CaO + K_2O)$ モル%, $K_2O \approx 0$) に対する各格子定数の変化を図 3 に示す。ただし、この計算で用いた単位胞は, Alberti et al.⁸⁾ によるものである。ここでは、natrolite および mesolite の空間群は Fdd2 を、scolecite のそれは F1d1 を採用する。また、mesolite のイオン置換物については、他との比較のために、 b 値についてはその 1/3 をプロットした。Natrolite-mesolite および mesolite-scolecite の各組成領域では、格子定数の変化の様子が異なる。即ち、natrolite-mesolite 領域では、 β および c の値はほぼ一定で、粉末 X 線パターンから判断すると斜方晶系であり、 a, b は Na 比に対してそれぞれ直線的に変化する。一方、mesolite-scolecite 領域では、Na 比が減少するにしたがって、 β および a, b が増大し、 c は

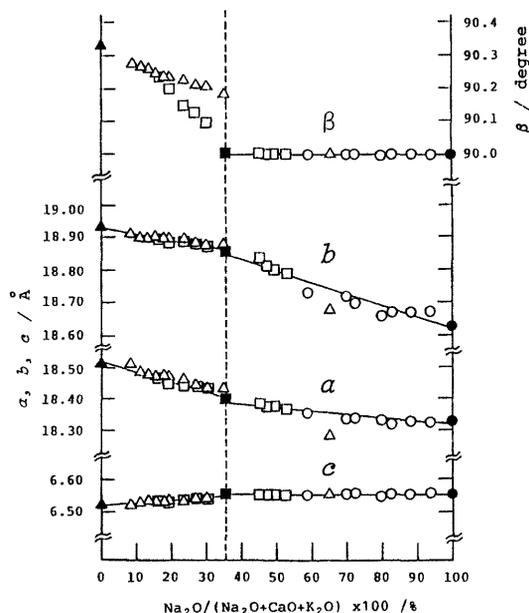


図 3 Natrolite 系の天然産試料および $Na^+ - Ca^{2+}$ 置換物の格子定数¹⁵⁾

- * Mesolite およびその置換物については $b/3$ をプロット。
- 未処理の natrolite
- 未処理の mesolite
- ▲ 未処理の scolecite
- Natrolite の Ca^{2+} 置換処理物
- Mesolite の Na^+ または Ca^{2+} 置換処理物
- △ Scolecite の Na^+ 置換処理物

収縮する。ここでも、 a , b , c は Na 比に対して直線的に変化する。ただし、それぞれの組成領域間では、Na 比の変化に対する各格子定数の変化率が異なる。以上の事実から、natrolite-mesolite 間の $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ 置換による骨格構造の変化は、 $a-b$ 平面上での、 T_5O_{10} ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$) ユニットの回転のみによる 2 次元的变化であることが推定できる。これに対して、mesolite-scolecite 間の変化は、 $a-b$ 平面上での T_5O_{10} ユニットの回転と、 β 及び c の値の変化をとまなう 3 次元的变化であると考えられる。ただし、単位胞の $a-b$ 平面に対する垂直高さ $c \sin \beta$ はほとんど変化しない。この変化により、natrolite-mesolite および mesolite-scolecite の各組成領域では、単位胞体積 (mesolite の処理物では $1/3$) は、Na 比が増加するにしたがって直線的に減少する。また、その減少率は各領域で異なり、mesolite の組成領域のところで不連続となる。さらに、scolecite の Na^+ 置換処理物の β は、mesolite の理想組成値 (Na 比にして 33.3%) のところで 90.0° に収束せず、mesolite より Na 比が大きくなったところ (約 65%) で初めて収束している。このことは、本処理条件下では完全な mesolite 型構造が形成されず、この scolecite の Na^+ 置換処理物では、natrolite plane と scolecite plane の秩序配列 (mesolite 型構造) が不完全であることを示唆するものと思われるが、さらに検討を要する。

2.1.2 脱水挙動

多くのゼオライトの場合、交換性陽イオンの相違による脱水挙動の変化は DTA 曲線に敏感に反映されるので、天然産試料および一連の処理物について DTA 曲線を記録し、検討した。得られた DTA 曲線の変化を図 4 に示す。この図の各 DTA 曲線の右側にある横棒グラフで黒く塗りつぶした部分は、交換性陽イオン中の Na 比を示したもので、すぐ下にその数値を記してある。DTA 曲線は上から下に向かって、Na 比が減少 (Ca 量が増加) していく順に配列してある。ここで、 500°C 以下の吸熱反応はすべて脱水によるものであり、DTA 曲線のパターンは natrolite-mesolite および mesolite-scolecite の各組成領域間で、Na 比の変化に対して連続的に変化していることが分かる。Natrolite, mesolite

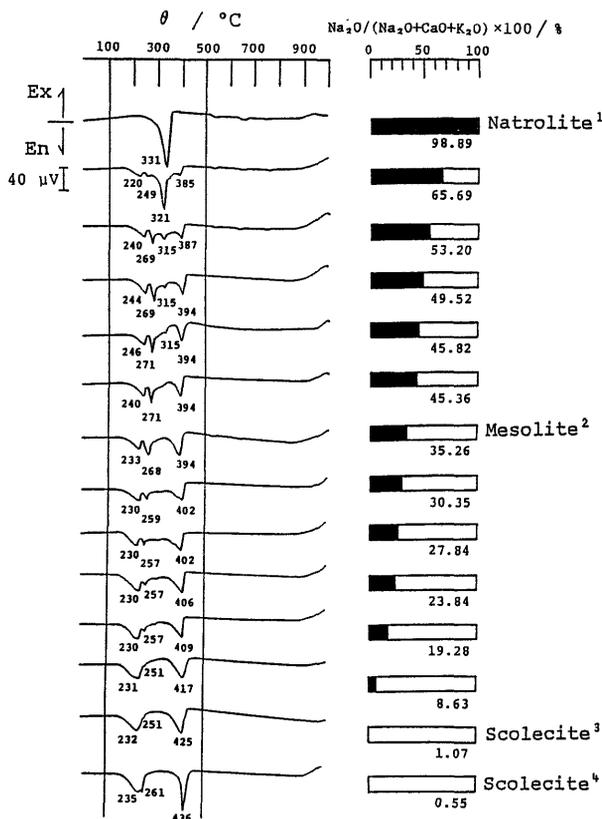


図 4 Natrolite 系の天然産試料および $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 置換物の DTA 曲線¹⁵⁾

- 1 : 新潟県橋立産, 2 : 静岡県元小浜産,
- 3 : 新潟県黒岩産, 4 : 長野県手塚産

および scolecite の脱水による吸熱ピークの帰属については、結晶構造解析の結果と合わせてすでに明らかにされている^{4,8)}。すなわち、この図で natrolite の 331°C の 1 本の大きな吸熱ピークは、Na イオンに配位して等価な位置にある 2 つの H_2O 分子の脱離によるものである (図 5)。また、scolecite の 235°C および 436°C の 2 本の吸熱ピークは、この鉱物の脱水が 2 段階で進行することを示している。すなわち、Ca イオンに配位した 2 種類の H_2O 分子の中、第 1 段階 (約 230°C) で Ca イオンから遠くに位置する H_2O 分子 (これは natrolite の 2 つの Na サイトの中の 1 つを占めている) が脱離し、続いて第 2 段階で残りの 2 つの H_2O 分子が抜ける。Mesolite は $233, 268, 394^\circ\text{C}$ に 3 本の吸熱ピークを示し、3 段階で脱水する。理想的な mesolite の構造は、図 6 に示すように、natrolite plane と scolecite plane が秩序正しく配列している。このことから、第 1 段

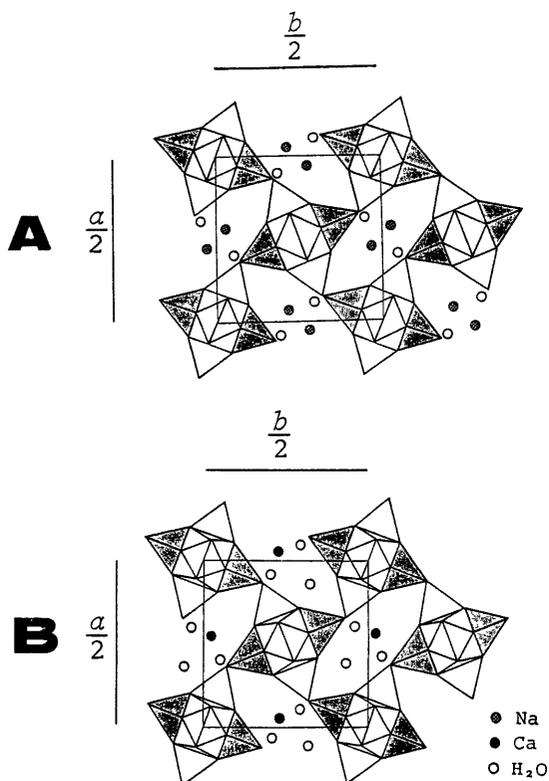


図5 Natrolite (A)および scolecite (B)の結晶構造の(001)投影図⁴⁾

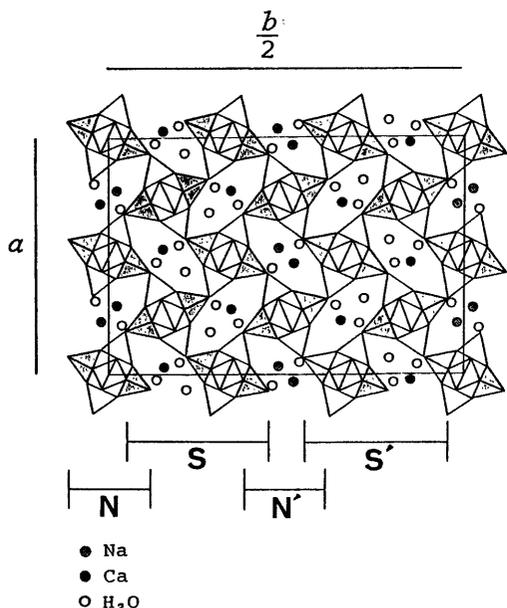


図6 Mesolite型結晶構造の(001)投影図⁴⁾
 N, N': natrolite plane
 S, S': scolecite plane

階および第3段階の脱水は scolecite plane中のCaイオンに配位した2種のH₂O分子の脱離、第2段階の脱水は natrolite plane 中のNaイオンに配位したH₂O分子の脱離によるものと考えられる。Natroliteの脱水温度は、Na比が減少するに従って低温側へシフトし、DTA 曲線の吸熱ピークのプロファイルはブロードとなる。また、Na比70-45%の組成領域では4段の脱水を示す。すでに述べたように mesoliteは本質的に3段階で脱水するので、4段の脱水は試料中に natrolite 型構造と、mesolite 型構造が共存していることを示唆する。また、scoleciteの2段の脱水による吸熱反応は、Na比が増加するに従って、いずれも低温側へシフトする。さらに高温側の吸熱ピークはブロードとなる。これは、天然産試料においても同様である。

2.2 Mesoliteの組成領域

Natrolite, mesolite および scolecite の組成領域、特に mesolite の領域については、従来より問題とされてきた。M/(M+D)(M: mono-, D: divalent cation) の値にして0.398-0.562(Foster¹⁶⁾) または0.455-0.517(Alberti et al.⁸⁾)などが、mesoliteの組成領域として与えられている。一方では、0.748-0.796(Foster¹⁶⁾), 0.702(Harada et al.¹⁷⁾)等の組成を有する、いわゆる“Na-rich mesolite”が記載されている。しかし、これらのほとんどが gonnardite であるという指摘がある⁸⁾。すでに述べたように、natrolite-mesoliteの中間領域では、それぞれのサイトのH₂O分子の脱離温度にはかなりの差があり、これがDTA 曲線上において4つの吸熱反応として明瞭に現れる(図4)。また、次に述べるが、gonnardite系ではDTA 曲線上において2-3段の特徴的な脱水による吸熱反応を示す。従って、mesolite型構造と natrolite型構造が共存する場合と、骨格構造の四面体鎖のSi, Al配列が無秩序な場合とでは、脱水挙動を調べることにより、容易に区別できる。これまでに記載されたものの大部分が gonnardite、または natrolite と mesolite が密に共生した試料であるとすれば、この判定にDTA またはDSCは有効な手段であると言える。

3. Gonnardite系列

Tetranatrolite および gonnardite は、四面体鎖のSi, Al配列が無秩序な natrolite 型構造を示す^{18,19)}。従って、natrolite-mesolite-scolecite 系列と同様にNa⁺⇌Ca²⁺置換による固溶体系列を

考えると, Na 端成分は tetranatrolite に対応する。この tetranatrolite は, Andersen et al.²⁰⁾ によって “tetragonal natrolite” として記載されて以来, 多くの報告がなされたが, その後 Chen and Chao²¹⁾ の提唱により, 通常 “tetranatrolite” の名称が用いられるようになった。現在では, natrolite の Si, Al 配列の部分的無秩序型は, 一般的に産することが知られている²²⁾。Mazzi et al.¹⁸⁾ は, gonnardite の構造を明らかにした上で, これまでに記載されている tetranatrolite および gonnardite の化学組成の分布を示し, 両鉱物種間では連続した $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ 置換系列のものが天然に産することを明らかにした (図7)。この点では, 化学量論的に狭い組成領域にしか産しない natrolite 系列と異なる。しかし, Ca 端成分を含めて, gonnardite の他のイオン型についてはほとんど記載例がなく, また, tetranatrolite, gonnardite の陽イオン置換体についての報告は, 現時点では見あたらない。

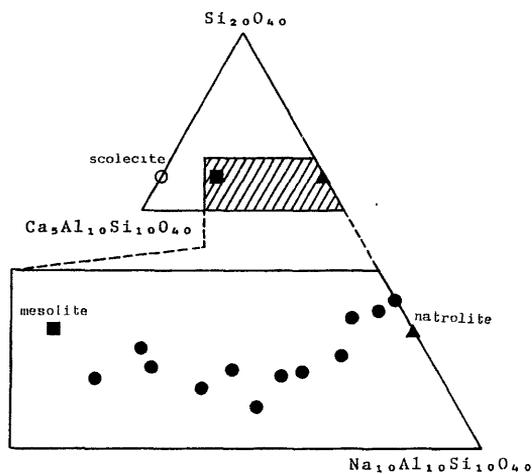


図7 Tetranatrolite-gonnardite 系の化学組成領域¹⁸⁾

3.1 $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ 置換系列の格子定数および脱水挙動

著者らは, 天然産 gonnardite についても Na^+ または Ca^{2+} 置換を行い, 各端成分までの一連の組成のものを作成し, 検討を行った²³⁾。

3.1.1 格子定数

図8に得られた一連の置換試料の格子定数変化を示す。Gonnardite は, Na^+ または Ca^{2+} 置換によって, a, c とともに収縮する。とくに, Na 比 ($\text{K}_2\text{O} \approx 0$) が 100% に近づくにしたがって, a および c の値

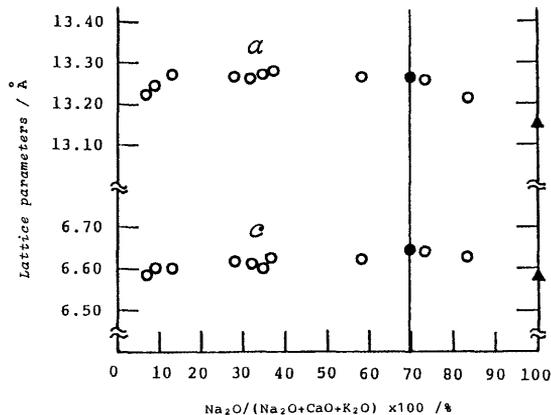


図8 Gonnardite 系の天然産試料および gonnardite の $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 置換物の格子定数¹⁵⁾

▲ Tetranatrolite
● 未処理の gonnardite

は tetranatrolite の値に近づいていく。また, Ca-gonnardite の対称性は粉末 X 線回折パターンの上では擬正方晶系であり, tetranatrolite-Ca-gonnardite の間では, 対称性の低下が生じない。これらは, 上述の natrolite 系列の $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ 置換にともなう性質の変化と挙動が異なる。Ca-gonnardite (Ca 置換率 93.12%) の格子定数は, $a = 13.226 (2) \text{ \AA}$, $c = 6.581 (6) \text{ \AA}$ で, 出発物質の gonnardite の $a = 13.286 (3) \text{ \AA}$, $c = 6.651 (3) \text{ \AA}$ (部分脱水相) に比較して, 単位胞体積にして約 3.4% の減少を示す。

3.1.2 脱水挙動

図9に, 得られた $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ イオン置換系列の DTA 曲線を示す。ここで図の右側の横棒グラフの黒く塗りつぶした部分およびその下に示した数値は, 図4と同様に Na 比を示している。また, ここで現れている 500℃ 以下の吸熱ピークはすべて脱水によるものである。Tetranatrolite においては 48, 165, 301℃ の, gonnardite においては 48, 195, 334℃ のそれぞれ 3 段の吸熱ピークが認められる。これらの中間組成領域では, Na 比の増大にともない, gonnardite の高温側の 2 段の吸熱ピーク温度はそれぞれ低温側へシフトして, tetranatrolite のピーク温度に近づいていく。ここでピーク数の増減はなく, 従ってこの変化は natrolite-mesolite 間の DTA 曲線の変化とは異なる。また, Ca^{2+} 置換にともない, 4~5 段の吸熱ピークのプロファイルが連続的に変化することが分かる。Na 比が減少するにしたがって, 約 50℃ の吸熱ピークは消失し, gonnar-

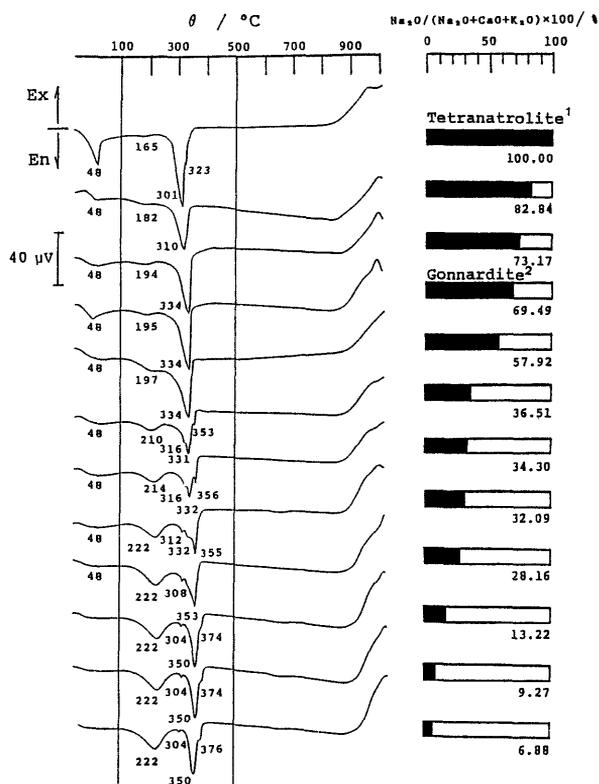


図9 Gonnardite系の天然産試料および gonnardite の $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 置換物の DTA 曲線¹⁵⁾

1 : Mt. St. Hilaire, Québec, Canada 産, 2 : 新潟県間瀬産

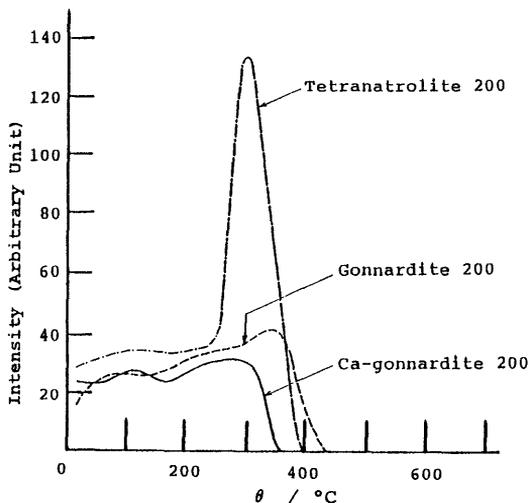


図10 Tetranatrolite, gonnardite および Ca 型 gonnardite の (200) 回折線強度の温度変化¹⁵⁾

dite の 195℃ の吸熱ピークが高温側へシフトしながらピーク面積を増していく。ここで、約 50℃ の吸熱反応は、paranatrolite → tetranatrolite の相変化または gonnardite の部分脱水相への変化によるものと推定される。また、gonnardite の約 330℃ の吸熱ピークは、Na 比が減少するにしたがって消失していき、同時に約 350℃ の吸熱ピークが出現して、次第にそのピーク面積が増大していく。Na 比にして 35% 以下の組成領域では、さらに約 310, 370℃ に小さな吸熱ピークが認められる。Ca-gonnardite は、本質的に 222, 350℃ の 2 段の脱水反応を示し、また 1 段目と 2 段目の脱水量が 1:2 であることは scolecite の場合と同様である。ただし、いずれのピーク温度もより低温である点で scolecite と異なる。さらに 304, 376℃ に小さな吸熱反応が認められる。それが何に起因するかは、現在のところ不明である。図 10 に、tetranatrolite, gonnardite および Ca-gonnardite の (200) 回折ピークの、加熱による強度変化を示す。ただし、tetranatrolite のみ脱水後、無水相が生成し、約 600℃ で非晶質化するが、この図では省略してある。他の 2 試料は、いずれも最も高温での脱水にともない X 線的に非晶質化する。これらの非晶質化温度

(tetranatrolite, 600℃, gonnardite, 430℃, Ca-gonnardite, 360℃) はいずれも, natrolite, mesolite, scolecite の非晶質化温度 (それぞれ約 800, 500, 450℃) に比較して、かなり低い。ここで、Ca-gonnardite の非晶質化温度は約 360℃ と、gonnardite より約 70℃ 低いが、これは natrolite 系列における mesolite と scolecite の関係と同様である。また、tetranatrolite では回折強度が 2 段階に増大するが、低温側の増大は部分脱水による paranatrolite → tetranatrolite 相変化によるものである。また、X 線回折パターンのシミュレーションを行った結果より、高温側 (約 250-300℃) の著しい強度増大は、孔路中の水分子の脱離によると考えられる。また、この温度領域で格子の収縮がわずかであることから、脱水反応がある程度進行した後に格子が収縮、非晶質化すると考えられる。これは natrolite の場合にも認められる¹⁵⁾。

以上の事実を総合して、gonnardite の Ca 端成分は、将来天然に得られる可能性が十分にあると言え

る。

4. K置換型の諸性質²⁴⁾

天然産の fibrous zeolites group に属する鉱物種は、 K^+ イオンを選択的に置換するにも拘らず、 K -rich 型はほとんど記載されていない。例えば、natrolite においては、酸素原子 80 個に対して、 K 原子は平均 0.01-0.03 個程度である²⁾。そこで、著者らは、fibrous zeolites のうち、natrolite, tetranatrolite, gonnardite の 3 種について K^+ 置換処理を行い、得られた置換物について検討した²⁴⁾。次にこの結果を紹介する。

4.1 格子定数および脱水挙動

それぞれの K^+ 置換試料の化学組成は、湿式分析および EPMA (EDS) により決定した。その結果、natrolite および tetranatrolite, gonnardite の各々について、 K^+ 置換率 ($K_2O / (Na_2O + CaO + K_2O)$ モル%) で 98.1%, 86.2%, 92.0% までの置換試料が得られた。これらの K^+ 置換物の格子定数はそれぞれ、 K -natrolite ($a=19.278(5) \text{ \AA}$, $b=19.737(5) \text{ \AA}$, $c=6.484(2) \text{ \AA}$), K -tetranatrolite ($a=13.662(3) \text{ \AA}$, $c=6.551(7) \text{ \AA}$), K -gonnardite ($a=13.683(4) \text{ \AA}$, $c=6.527(8) \text{ \AA}$) であった。従って、 K^+ 置換により各鉱物種の格子定数は、natrolite の場合、 a, b が約 5.5% 伸張、 c が約 1.6% 収縮、tetranatrolite および gonnardite の

場合、 a が約 3.8% 伸張、 c が約 0.9% 収縮することが分かった。図 11 に天然産試料および各 K^+ 置換物の DTA 曲線を示す。いずれの K^+ 置換物の場合も、250℃以下の低い温度で脱水が終了することが分かる。また TG 曲線で、 K -natrolite は 100℃までにゆるやかな脱水がある。さらに昇温すると、1000℃まで大きな変化は認められない。また、natrolite で認められる、517℃での α -metanatrolite \rightarrow β -metanatrolite の相転移による、吸熱反応も認められない。 K -tetranatrolite の DTA 曲線は、124, 196, 224℃の 3 段の脱水を示す。また、 K -gonnardite も同様に、約 120℃のブロードな吸熱反応を含めて、185, 207℃の 3 段の脱水を示すが、これに対応する水分子のサイトは決定されていない。また、高温粉末 X 線回折により、いずれの K^+ 置換物も 250℃以下で脱水相に変化することが分かった。また、natrolite, tetranatrolite, gonnardite の非晶質化温度は、それぞれ約 1100, 1150, 1150℃であり、高い熱安定性を示す(図 12)。

4.2 K -natrolite の結晶構造^{24, 26)}

天然産 fibrous zeolites は通常、微細な結晶の集合体で得られ、また陽イオン置換処理試料も粉体で得られることが多い。従って、単結晶法により結晶構造解析を行うことが困難な場合がほとんどである。先に著者らは、Rietveld 法により natrolite および K -natrolite の各結晶構造パラメータの精密化を行

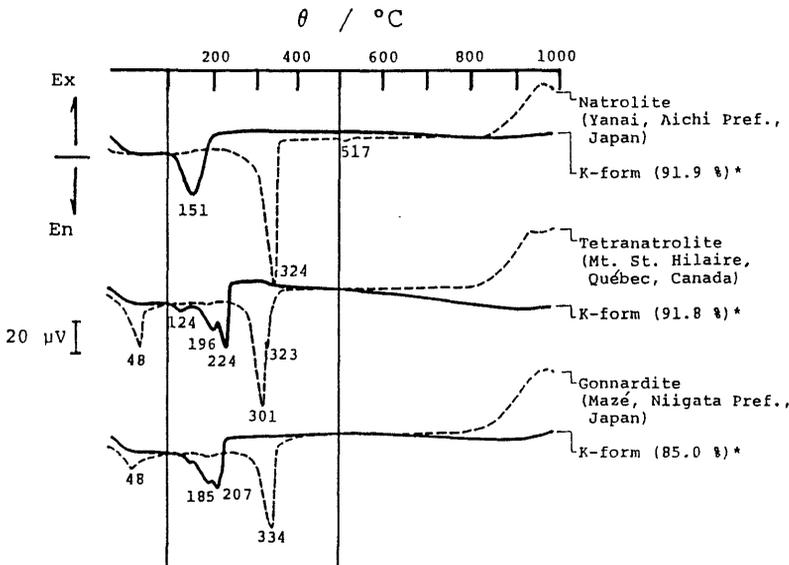


図 11 K型 fibrous zeolites の DTA 曲線²⁴⁾

* : K^+ 置換率

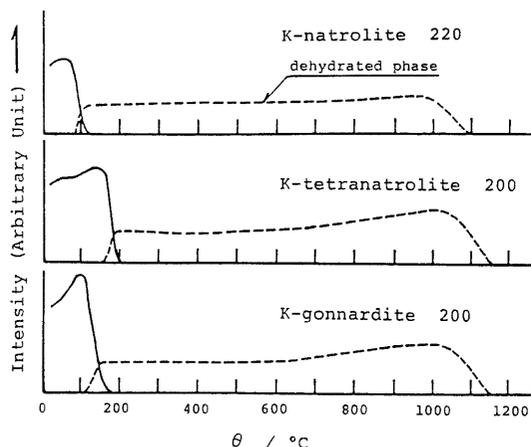


図12 K型 fibrous zeolites の室温で最強の回折線の温度による強度変化²⁴⁾

った²⁶⁾。これによると、natroliteとそのK置換型では、陽イオンと水分子のサイト位置が逆転しており、K置換型ではKイオンはc軸に垂直な方向にのびる酸素8員環付近に位置する。このため、十分大きなイオン半径をもつKイオンが骨格構造の四面体鎖をdistortしにくくさせる。これが、前述のK-natroliteが高い熱安定性を示す原因と考えられる。しかし、他の fibrous zeolites の場合も同様に解釈できるか否かは、さらに検討する必要がある。

5. おわりに

Fibrous zeolites groupのうち、thomsoniteおよびedingtoniteについては、本稿ではふれなかった。これら天然産試料の諸性質については、Reeuwijk²⁷⁾、Gottardi and Galli⁴⁾などがまとめている。しかし、いずれの鉱物種も、その化学組成領域は限られている。そのうち、thomsoniteについては、NaまたはCa端成分の性質はよく知られておらず、さらに一連のSi/Al比のものについて、より詳細に調べる必要がある。また、edingtoniteにおいても、Ba²⁺以外のイオン型で同じ四面体鎖構造のものは知られていない。Edingtonite型構造の安定性には、Ba²⁺イオンの存在が大きく寄与していると推定される。さらに、Alberti and Gottardi⁵⁾が予測した、他の可能な骨格構造をもつ fibrous zeolites の天然における産出および合成の可能性についても、今後の研究に期待するところが大きい。

最後に、本稿をまとめるにあたり、岡山理科大学 蒜山研究所西戸裕嗣講師には、本研究で用いた天然産試料の数種を提供していただき、また多くの有益な御助言を頂いた。また、EPMA分析では、早稲田大学教育学部技術職員木ノ内嗣郎氏の多大の御協力を得た。ここに厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) Meier, W. M.: Molecular Sieves, Soc. Chem. Industry London, 10-27 (1968)
- 2) Breck, D. W.: Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 29-185 (1974)
- 3) Barrer, R. M.: Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, 8-20 (1982)
- 4) Gottardi, G. and Galli, E.: Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin, 1-75 (1985)
- 5) Alberti, A. and Gottardi, G.: Neues Jahrb. Miner. Monatsh, 1975, 395-411 (1975)
- 6) Smith, J. V.: Z. Kristallogr., 165, 191-198 (1983)
- 7) Chao, G. Y.: Can. Miner., 18, 85-88 (1980)
- 8) Alberti, A., Pongiluppi, D. and Vezzalini, G.: Neues Jahrb. Miner. Abh., 143, 231-248 (1982)
- 9) Hey, M. H.: Miner. Mag., 23, 243-249 (1932)
- 10) Hey, M. H.: Miner. Mag., 23, 421-447 (1933)
- 11) Hey, M. H.: Miner. Mag., 24, 227-253 (1936)
- 12) Belitskiy, I. A. and Gubuda, S. P.: Chem. Erde., 27, 79-90 (1968)
- 13) Belitskiy, I. A.: Zap. Vses. Miner. Obshchest, 101, 52-61 (1972)
- 14) Belitskiy, I. A. and Fedorov, A.: Eksperiment. Issled. Miner. Akad. Nauk. USSR Inst. Geol. Geofiz. Novosibirsk., 46-54 (1976)
- 15) Yamazaki, A. and Otsuka, R.: Thermochim. Acta に投稿準備中
- 16) Foster, M. D.: US Geol. Surv. Prof. Pap., 504-D, E: D1-E10 (1965)
- 17) Harada, K., Hara, M. and Nakao, K.: Miner. J., 5, 309-320 (1968)
- 18) Mazzi, F., Larsen, A. O., Gottardi, G. and Galli, E.: Neues Jahrb. Miner. Monatsh, 1986, 219-228 (1986)
- 19) Mikheeva, M. G., Pushcharovskii, D. Yu., Khomyakov, A. P. and Yamnova, N. A.: Kristallografiya, 31, 434-439 (1986)
- 20) Krogh Andersen, E., Danø, M. and Petersen, O. V.: Medd. Grøland, 181, 10, 1-19 (1969)
- 21) Chen, T. T. and Chao, G. Y.: Can. Miner., 18, 77-84 (1980)
- 22) Alberti, A. and Vezzalini, G.: Acta Crystallogr., B37, 781-788 (1981)
- 23) 山崎淳司・大塚良平：日本化学会誌，投稿中
- 24) 山崎淳司・大塚良平：粘土科学，投稿中
- 25) Yamazaki, A. and Otsuka, R.: Thermochim. Acta, 109, 237-242 (1986)
- 26) 山崎淳司・神岡邦和・松本寛人・大塚良平：早稲田大学理工研報告, 118, 40-44 (1987)
- 27) Van Reeuwijk, L. P.: The Thermal Dehydration of Natural Zeolites, Meded Landbouwhogeschool Wageningen, 74-9, 1-88 (1974)