



試料№1, №2, はクリノブチロライト が濃集していて不純物はみあたらない。

表 1 構成鉱物, X線強度及び塩基置換容量

| 試料№ | 採取場所                | 構成鉱物及びX線強度 (フルスケール<br>100=800CPS)    | CEC(me/100g) |
|-----|---------------------|--------------------------------------|--------------|
| 1   | 郡山町 東 雪 元           | クリノブチロライト (56)                       | 148          |
| 2   | " 大 浦 の 上           | クリノブチロライト (62)                       | 170          |
| 3   | " 大 浦 の 中           | クリノブチロライト (49) モンモリロナイト (20) 石英 (73) | 83           |
| 4   | " 大 浦 の 下           | クリノブチロライト (63) 長石類 (76)              | 100          |
| 5   | " 茄 子 田 下           | クリノブチロライト (52) モンモリロナイト (23)         | 34           |
| 6   | " 茄 子 田 上           | モルデナイト (52) 石英 (>100)                | 63           |
| 7   | 入来町 湯之木場            | モルデナイト (62) モンモリロナイト (23) 石英 (47)    | 91           |
| 8   | 榑脇町 笹 嶺             | クリノブチロライト (53) 石英 (42) 長石類 (62)      | 34           |
| 参 考 | 秋田県二ツ井 (サンゼオライト工業株) | クリノブチロライト (75)                       | 153          |
|     | 佐賀県 (九工試)           | モルデナイト (58)                          | 57           |

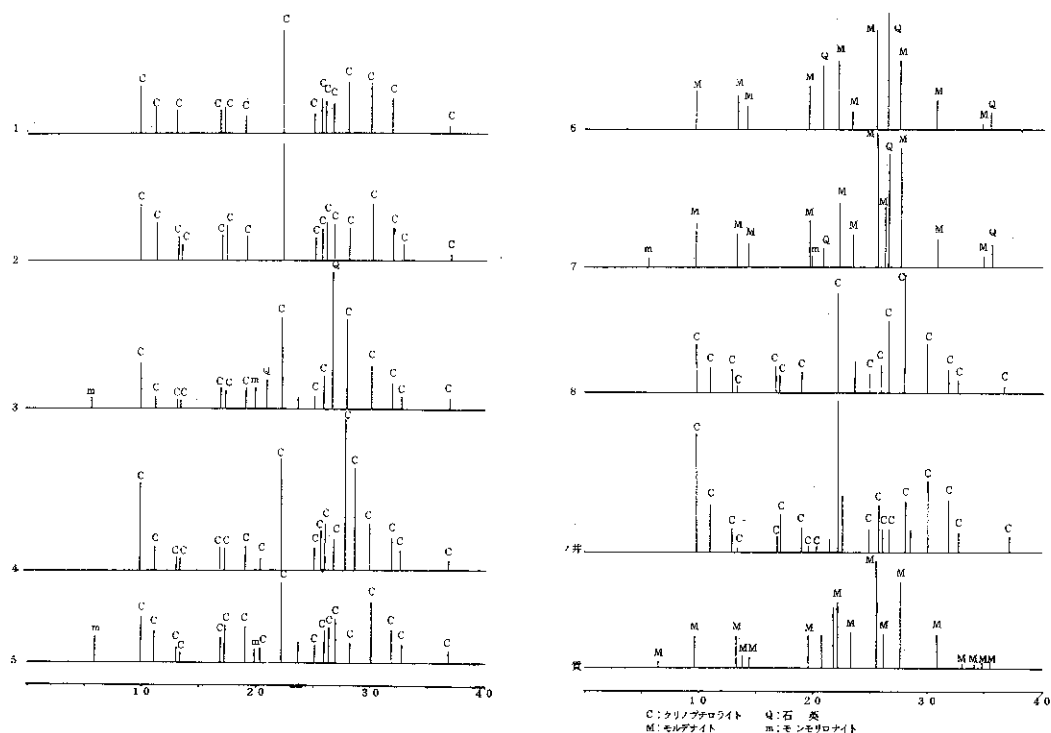


図 2 含ゼオライト凝灰岩のX線粉末回折像

#### 4. 含ゼオライト凝灰岩のCEC

一般に含ゼオライト凝灰岩の塩基置換容量(CEC)の値がゼオライトそのものの交換能に対応しているかどうかということは問題のあるところであり、またモンモリロナイトを含有している場合はその影響もあると思われる。しかしモンモリロナイトの含有は少なくまた含有されていない地区もあるので、CECの値はおもにゼオライト結晶内部の同型置換によってできた負電荷によるもので、CECの値の高いものほどゼオライトの含有が多いとみても大きな誤差はなさそうである。

したがってこの地域の含ゼオライト凝灰岩の品質を表1に、CECの値(ショーレンベルジャー氏法に準じた醋酸アンモニヤ法)によって示した。郡山町東雪元地区は $148 \text{ me}/100 \text{ g}$ 、大浦地区は $83 \sim 170 \text{ me}/100 \text{ g}$ 、茄子田地区では $34 \sim 63 \text{ me}/100 \text{ g}$ 、入来町湯之木場地区では $91 \text{ me}/100 \text{ g}$ 、樋脇町笹嶺地区では $34 \text{ me}/100 \text{ g}$ であった。

表2に比較のため全国各地のゼオライトの塩基交換能を示す。

表2 ショーレンベルジャー氏法により測定した各種沸石凝灰岩の塩基交換能

| 産 地         | 塩基交換能 ( $\text{me}/100\text{g}$ ) | 沸 石 の 種 類  | 参 考 文 献                 |
|-------------|-----------------------------------|------------|-------------------------|
| 二 ツ 井       | 149.5                             | クリノブチロライト  | 本多・根岸 (1968)            |
| 板 谷         | 137.5                             | "          | 葵・高野 (1963)             |
| 知 多         | 140.8                             | "          | 鈴木 (1961)               |
| 角 館         | 113.2                             | "          | 本多 (1969)               |
| 桂 瀬         | 122.5                             | "          | "                       |
| 川 原 子       | 169.0                             | モルデナイト     | 半田他 (1965)              |
| 天 栄         | 127.0                             | "          |                         |
| 男 鹿         | 172.3                             | "          | 本多・根岸 (1970)            |
| 板 戸         | 172.3                             | "          |                         |
| 白 沢         | 168.5                             | "          | 根岸 (1972)               |
| 院 内         | 123.5                             | "          | 本多 (1969)               |
| 二 ツ 井       | 12.5                              | 方 沸 石      |                         |
| 桂 瀬         | 28.2                              | "          | 本多 (1969)               |
| 小 沢 (1)     | 9.9                               | 濁 沸 石 (純粋) | 根岸 (1971)               |
| " (2)       | 27.1                              | " (凝灰岩)    | "                       |
| 小 室 山       | 269.0                             | 束 沸 石 (純粋) | Harada and Tomita(1967) |
| 合成<br>ゼオライト | 282.5                             | フオージャス 沸 石 | 根岸・中村 (1970)            |

根岸敏雄(1972)粘土科学 Vol 12 No. 1.2 3.~30.

完全に純粋な天然産モルデナイトのCECとし 天然産クリノブチロライトの場合も同様の値と  
ては約 $180 \sim 200 \text{ me}/100 \text{ g}$ といわれる。 仮定すると郡山町大浦地区の試料No.2の場合、

80～90%のクリノプロクロライトの含有が期待され、入来町湯之木場地区の場合、50～60%のモルデナイトの含有が期待される。

## 5. 化学分析

郡山地区、樋脇地区の含ゼオライト凝灰岩の分析結果を表3に示す。総対的に他の地域の天然産ゼオライトと比較してCaOの含有が大きいことが特徴である。故にCa型クリノプロクロライトおよびCa型モルデナイトと呼ぶことができよう。

表3 化学分析値(重量%)

| 成分 \ 試料No.                     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5      | 6     | 7      |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 64.46 | 66.18 | 69.24 | 64.14 | 70.50  | 55.16 | 62.64  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19.05 | 14.66 | 16.36 | 18.30 | 15.04  | 17.16 | 18.90  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.35  | 2.58  | 3.44  | 2.00  | 3.58   | 8.36  | 4.00   |
| MnO                            | tr    | tr    | tr    | tr    | 0.50   | tr    | tr     |
| MgO                            | 1.22  | 0.84  | 1.01  | 1.04  | 1.04   | 3.06  | 1.36   |
| CaO                            | 3.60  | 4.22  | 2.52  | 4.10  | 1.95   | 5.54  | 4.96   |
| Ign Loss                       | 6.88  | 8.47  | 5.98  | 7.51  | 7.60   | 4.72  | 8.25   |
| Total                          | 98.20 | 96.95 | 98.55 | 97.09 | 100.21 | 94.00 | 100.11 |

## 6. 酸、塩基、塩等によるCECの変化

比較的CEC値の大きい試料No.2.(郡山町大浦の上)を使用して酸、塩基、塩等によるCECの変化とX線回折による構造変化を調べた。

### ・ 酸処理

試料を60メッシュ以下に粉碎し、これを酸溶液(各規定度の硫酸水溶液)で1時間、90～95℃で処理し、デカンテーションの後、ろ過水洗いし、110℃で乾燥した。結果を表4.と図3.に示す。

表4 酸処理によるCECとX線強度の変化

|                                     | CEC<br>(meq/100g) | X線強度(800CPS) |
|-------------------------------------|-------------------|--------------|
| 原試料                                 | 170               | 62 (d=3.98Å) |
| 0.1N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 139               | 66           |
| 0.5N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 124               | 52           |
| 1.0N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 100               | 47           |
| 2.0N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 96                | 45           |

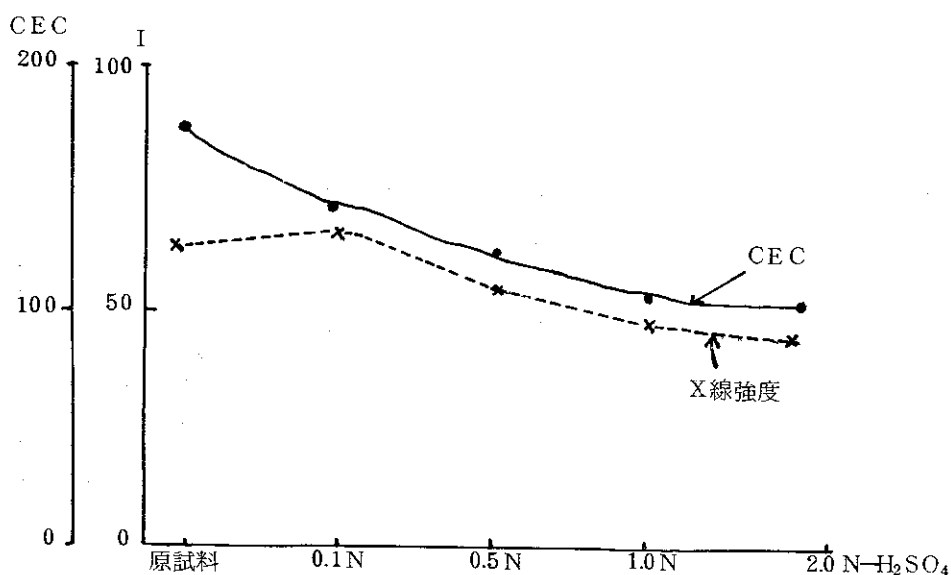


図3 酸処理によるCECとX線強度の変化

酸処理の場合、0.1N付近の薄いところでは、ゲル物質の除去等によりX線強度の増大は認められなかったが、CECの増加は認められない。酸濃度が濃くなると、CEC、X線強度共に減少している。これからみると、酸の作用により構造の破壊または変化がおこるものと考えられる。

#### ○ アルカリ処理

60メッシュ以下に粉砕した試料をアルカリ性水溶液（各規定度の苛性ソーダ溶液）で1時間90

～95℃で処理した。結果を表5.と図4.に示す。

表5 アルカリ処理によるCECとX線強度の変化

|           | CEC( $\frac{me}{100g}$ ) | X線強度        |
|-----------|--------------------------|-------------|
| 原試料       | 170                      | 62 (d=398Å) |
| 0.1N-NaOH | 157                      | 54          |
| 0.5N-NaOH | 165                      | 52          |
| 1.0N-NaOH | 161                      | 52          |
| 2.5N-NaOH | 171                      | 36          |

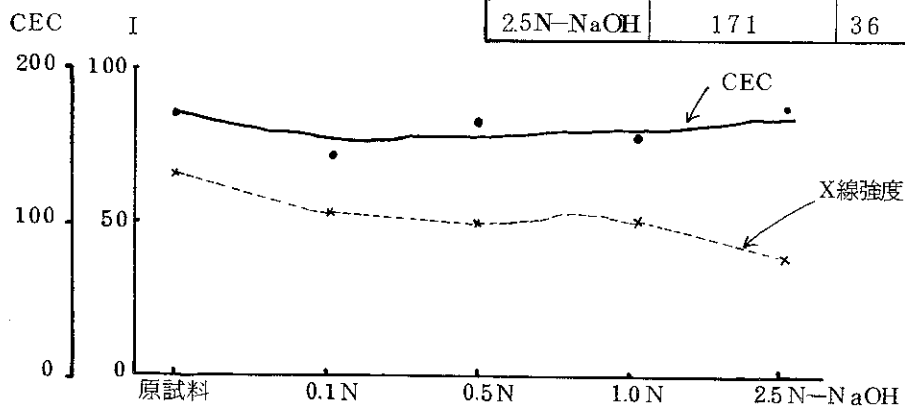


図4 アルカリ処理によるCECとX線強度の変化

アルカリ処理の場合、X線強度は減少して構造破壊がおきていると考えられるにもかかわらず、CECは増大する傾向を示した。

またこの試料を、5N-NaOHで24時間～120時間90～95°Cで処理した。結果を表6.と図5.に示す。

表6 アルカリによる処理時間とCEC及びX線強度の変化

|         | CEC (me/100g) | X線回折及び強度         |              |
|---------|---------------|------------------|--------------|
| 原試料     | 170           | Clinoptilolite   | 62 (d=3.98Å) |
| 24時間処理物 | 254           | Hydroxy Sodalite | 59 (d=3.62Å) |
| 48時間 "  | 253           | "                | 63           |
| 72時間 "  | 164           | "                | 61           |
| 96時間 "  | 222           | "                | 70           |
| 120時間 " | 197           | "                | 70           |

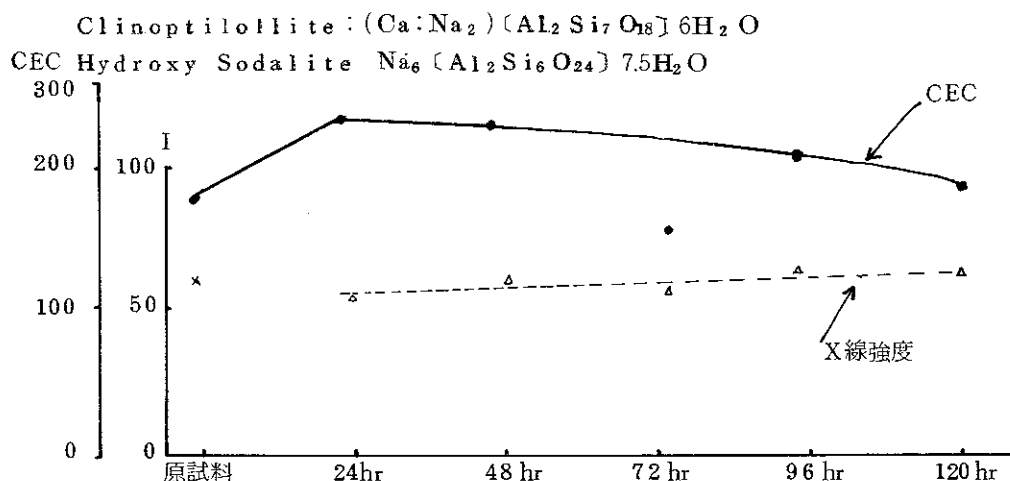


図5 アルカリによる処理時間とCEC及びX線強度の変化

5N-NaOH、24時間処理で水和ハウソーダ石が生成され、その後は特に大きな変化は認められない。水和ハウソーダ石はLindeの合成ゼオライトA型あるいはX型などの基本構造であって、比較的容易に合成できる物質である。横田らは、含クリノプシロライト頁岩より同上の処理にて、P型ゼオライト類似物の生成を報告している

が、当処理では認められなかった。

#### ○ 塩処理

60メッシュ以下に粉碎した試料を各濃度のNaCl水溶液で1時間90～95°Cで処理した。さらに母液中に置換溶出したCa<sup>++</sup>をシュウ酸アンモニウムで沈殿させ、過マンガン酸カリウムで滴定した。結果を表7.と図6.に示す。

表7 塩処理によるCEC, 置換溶出Ca<sup>++</sup>及びX線強度の変化

|          | CEC (me/100g) | 置換溶出 Ca <sup>++</sup> | X線強度 (d=3.98Å) |
|----------|---------------|-----------------------|----------------|
| 原試料      | 170           |                       | 62             |
| 1%-NaCl  | 158           | 60                    | 64             |
| 3%-NaCl  | 179           | 87                    | 63             |
| 5%-NaCl  | 171           | 97                    | 68             |
| 10%-NaCl | 203           | 102                   | 66             |
| 20%-NaCl | 191           | 115                   | 68             |

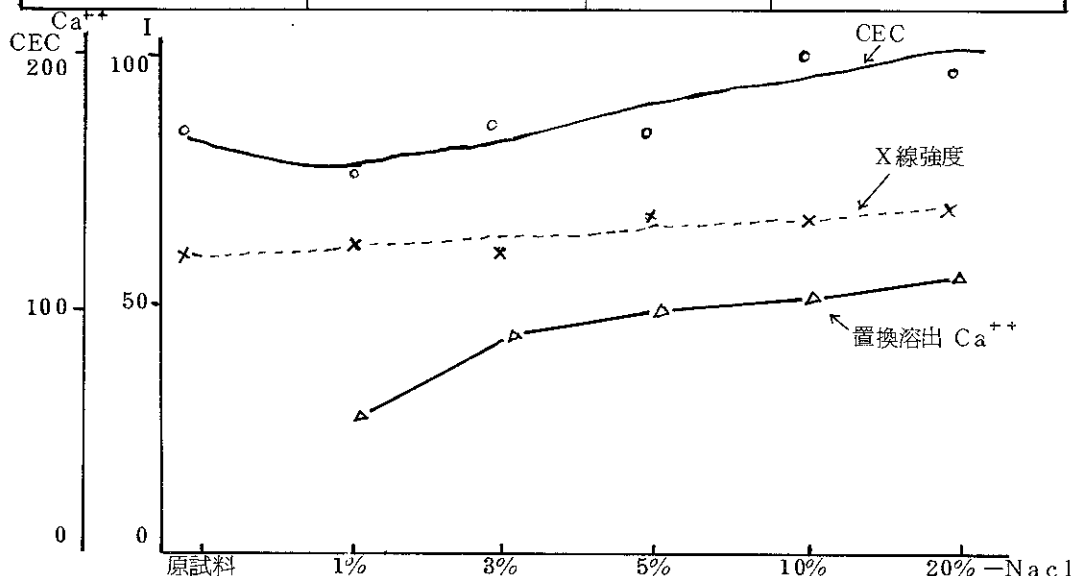


図6 塩処理によるCEC, 置換溶出Ca<sup>++</sup>及びX線強度の変化

含ゼオライト凝灰岩をNaClで処理することにより、Ca型クリノブチロライドがNa型へ置換されたとと思われる。そのために鮮明なX線回折像を与え、X線強度、CEC共に増加の傾向を示した。

## 7. 考 察

薩摩半島中部に分布する永野堆積層のうち、郡山、入来、樋脇地区の露頭にのみゼオライトが認められた。ゼオライトの種類は、Ca型クリノブチロライトとCa型モルデナイトである。ゼオライトの含有量は郡山町大浦地区上方のクリノブチロライトで80~90%で最も多く、入来町湯之本場地区のモルデナイトは50~60%である。

酸処理、塩基処理共にX線強度が減少して構造破壊が認められたが、高濃度のNaOH水溶液処理では、水和ハウソーダ石の生成が認められた。

NaCl処理では、X線強度、CEC共に増加して構造破壊は全く認められず、品位向上のための一方を示すように思われる。今後はさらに詳しい分布と賦存の調査を行ない、肥料用、飼料用、土壌改良、排水処理等への実用化と品質向上のための処理方法等の研究を推進する。

## 参 考 文 献

- 1) O.J.Schollenberger and R.H.Simon: Soil. Sci 59, 13~24 (1945)
- 2) 根岸敏雄: 粘土科学 Vol12 No1 23~30 (1972)
- 3) 横田、田中、深谷、愛工指報告 10.66 (1974)
- 4) 藤原、庄谷: 粘土科学. Vol 115. No 2. 35~47 (1975)
- 5) 小泉光恵、上田智: 化学 Vol 130 No 11 856~864 (1976)
- 6) 「ゼオライトとその利用」ゼオライトとその利用編集委員会編 技報堂 (1967)
- 7) 「ゼオライト—基礎と応用—」: 原伸宣、高橋浩編、講談社 (1975)