

火山ガラスからの沸石の合成-その1-

著者	知識 正和, 富田 克利, 河野 元治
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 地学・生物学
巻	28
ページ	45-61
別言語のタイトル	Synthesis of Zeolites from Volcanic Glass-Part 1-
URL	http://hdl.handle.net/10232/00009995

火山ガラスからの沸石の合成

— その 1 —

知識正和¹⁾・富田克利²⁾・河野元治³⁾

(1995年9月26日受理)

Synthesis of Zeolites from Volcanic Glass —Part 1—

Masakazu CHISHIKI¹⁾, Katsutoshi TOMITA²⁾, and Motoharu KAWANO³⁾

Abstract

“Shirasu” is the name for the nonwelded part of the pyroclastic flow deposits that is widely distributed in south Kyushu. Over eighty percent by weight of Shirasu is volcanic glass which can easily be transformed to zeolites under alkaline condition.

Erionite, a kind of zeolite, was reported to be bore in Shirasu, and it was considered to be a reaction product between the volcanic glass and agricultural chemicals.

Synthesis of zeolites using the Shirasu was carried out and the result was presented in this paper. Shirasu was put in a teflon flask with pure water and some chemicals. Reaction was carried out keeping the temperature of the solution at 100 °C under atmospheric pressure. Reaction was carried out using Shirasu, NaOH and KCl solution. Reaction time was ranging from 21 hours to 67 days.

Reaction products were examined by X-ray diffraction analysis, differential thermal analysis, infrared absorption analysis and scanning electron microscopic observation.

Outline of the reaction process was that Na-chabazite was an early stage product, then it was altered to analcime with increasing reaction time. Another products such as Na-P zeolite and mixed layer minerals probably occurred during the reaction.

Key words: Volcanic glass, Zeolite, Mixed layer mineral

¹⁾ 鹿児島県立鹿児島聾学校 〒890 鹿児島市草牟田2丁目53-54
Kagoshima School for the Deaf, 2-53-54 Somuta, Kagoshima 890, Japan

²⁾ 鹿児島大学理学部地学教室 〒890 鹿児島市郡元1丁目21-35
Institute of Earth Sciences, Faculty of Science, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890, Japan

³⁾ 鹿児島大学農学部生物環境学教室 〒890 鹿児島市郡元1丁目21-24
Department of Environmental Sciences and Technology, Faculty of Agriculture, Kagoshima University, 1-21-24 Korimoto, Kagoshima 890, Japan

I. はじめに

“シラス”は、主に南九州に広く分布する、白色の珪長質火砕流堆積物の非溶結部に対する一般名称である。地質学的にさまざまな年代の火砕流堆積物に分類されているが、広範囲に分布し、大量に存在するのは、約22,000年前に、現在の錦江湾（鹿児島湾）内を噴出源として発生した、入戸（Ito）火砕流堆積物である。

入戸火砕流堆積物は、組成の80 wt %以上が火山ガラスである（Oba *et al.*, 1980）。その風化生成物としては、10 Å halloysite, 7 Å halloysite, smectite, chlorite などの粘土鉱物が報告されている（富田・大西, 1976；知識ら, 1992）。

入戸火砕流堆積物を出発物質とした鉱物合成実験は、多数行われている。その反応生成物の大部分は、沸石類であるが、smectite, あるいは、日高・富田（1992）では、10 Å halloysite の合成の報告がある。また、知識ら（1992）は、シラス中に erionite の産出を報告した。

筆者らは、シラスを出発物質として生成する諸鉱物を明らかにするために、アルカリ水溶液中でシラスを煮沸する合成実験を行った。その生成物質について、X線粉末回折分析、示差熱分析、示差熱分析、赤外分光分析および走査電子顕微鏡観察を行い、物性等を明らかにし、その生成の様式について考察を加えた。今回その研究の一部を報告する。

II. 試料および実験

1. 出発物質

南九州の広範囲に分布する“シラス”は、火砕流堆積物の非溶結部に対する用語である。合成実験に用いたシラスは、鹿児島市護国神社の入戸火砕流堆積物の崖から採取したものである。このシラスの化学分析値を Tables 1 に示す。

シラスは、メノウの乳鉢で指頭に感じなくなる程度まで磨碎し、これを合成実験の出発物質として用いた。

Table 1. Chemical composition of the starting material “Shirasu.”

SiO ₂	71.40wt %
TiO ₂	0.25
Al ₂ O ₃	13.65
Fe ₂ O ₃	0.76
FeO	1.55
MnO	0.04
MgO	0.48
CaO	1.88
Na ₂ O	3.36
K ₂ O	2.70
H ₂ O+	3.40
H ₂ O-	0.62
P ₂ O ₅	0.05
Total	100.14

Data from Tomita *et al.* (1969)

2. 合成実験

テフロン製三角フラスコに既定量の薬品を入れ、蒸留水を加えて100ccにする。このフラスコの口にリービヒ冷却管を接続し、ホットプレート上に設置し、加熱する。溶液が沸騰したら、既定量の磨砕したシラスをフラスコに加える。既定の反応時間が経過したあと、加熱を止め、フラスコに蒸留水を注ぎ冷却する。フラスコの内容を濾過し、さらに残存試薬を除去するために、蒸留水で濾紙上で数回洗浄した。濾液に関する分析は行わなかった。

濾紙上の固体は、風乾させて回収した。これをシラスを出発物質とした合成生成物とした。

実施した合成実験における、シラスの量、試薬の種類および量、反応時間を試料番号とともに、Tables 2 および 3 に示す。

Table 2. Experimental conditions and synthetic products.

Run No.	Shirasu (g)	NaOH (g)	0.5NKCl (cc)	others	Time	Product	Run No.	Shirasu (g)	NaOH (g)	0.5NKCl (cc)	others	Time	Product
E1A	2.00	0.100	0.41		4dlh	-	E5C	1.00	1.00	0.75		7d16h	A, (S)
E1B	2.00	4.100	0.41		6d5h	?	E5D	1.00	1.00	0.75		9d0h	A, (S)
E1C	2.00	4.100	0.41	0.5NCaC12	6d23h	?	E5E	1.00	1.00	0.75		9d12h	A
E1D	2.00	4.100	0.41	0.20cc	9d0h	?	E5F	1.00	1.00	0.75		10d12h	A
E1E	2.00	4.100	0.41		11d0h	N	E5G	1.00	1.00	0.75		11d12h	A
E1F	2.00	4.100	0.41	0.5NMgC12	14d0h	N, (X)	E5H	1.00	1.00	0.75		12d12h	A
E1G	2.00	4.100	0.41	0.32cc	18d0h	N	E5I	1.00	1.00	0.75		13d12h	A
E1H	2.00	4.100	0.41		19d0h	N	E6A	1.00	1.00	1.00		4d18h	S, A
E1I	2.00	4.100	0.41		23d0h	N, (A)	E6B	1.00	1.00	1.00		5d16h	S, A
E1J	2.00	4.100	0.41		26d0h	N, (X)	E6C	1.00	1.00	1.00		6d18h	A, S
E2A	2.00	2.00	1.00		1d3h	S, A	E6D	1.00	1.00	1.00		7d12h	A, S
E2B	2.00	2.00	1.00		3d5h	A, (S)	E6E	1.00	1.00	1.00		8d12h	A, (S)
E2C	2.00	2.00	1.00		5d3h	A	E6F	1.00	1.00	1.00		9d12h	A, S
E2D	2.00	2.00	1.00		10d0h	A	E6G	1.00	1.00	1.00		11d0h	A, (S)
E2E	2.00	2.00	1.00		12d0h	A	E6H	1.00	1.00	1.00		11d12h	A, (P, S)
E2F	2.00	2.00	1.00		14d0h	A	E6I	1.00	1.00	1.00		12d12h	A
E3A	1.00	1.00	0.50		2d6h	S, (A)	E6J	1.00	1.00	1.00		14d0h	A
E3B	1.00	1.00	0.50		2d22h	S, (A)	E6K	1.00	1.00	1.00		14d12h	A
E3C	1.00	1.00	0.50		4d21h	S, A	E6L	1.00	1.00	1.00		15d12h	A
E3D	1.00	1.00	0.50		7d0h	A, S, X	E6M	1.00	1.00	1.00		16d12h	A
E3E1	1.00	1.00	0.50		9d22h	A	E6N	1.00	1.00	1.00		17d12h	A
E3E2	1.00	1.00	0.50		10d0h	A	E7A	1.00	1.00	1.25		4d23h	S, A
E3F	1.00	1.00	0.50		11d0h	A	E7B	1.00	1.00	1.25		6d9h	S, A
E3G	1.00	1.00	0.50		12d0h	A	E7C	1.00	1.00	1.25		7d1h	A, S
E3H	1.00	1.00	0.50		14d0h	A	E7D	1.00	1.00	1.25		7d23h	A, S
E4A	1.00	1.00	0.25		5d15h	A, S	E7E	1.00	1.00	1.25		9d0h	A, (S)
E4B	1.00	1.00	0.25		6d15h	A, S	E7F	1.00	1.00	1.25		10d0h	A
E4C1	1.00	1.00	0.25		7d15h	A, S	E7G	1.00	1.00	1.25		11d0h	A, (Z)
E4C2	1.00	1.00	0.25		7d19h	A, (S)	E7H	1.00	1.00	1.25		12d0h	A, (P)
E4D	1.00	1.00	0.25		8d12h	A, (S)	E7I	1.00	1.00	1.25		13d0h	A
E4E	1.00	1.00	0.25		9d12h	A, (S)	E7J	1.00	1.00	1.25		14d0h	A
E4F	1.00	1.00	0.25		10d12h	A	E7K	1.00	1.00	1.25		15d0h	A
E4G	1.00	1.00	0.25		11d12h	A	E7L	1.00	1.00	1.25		16d0h	A
E4H	1.00	1.00	0.25		12d12h	A	E7M	1.00	1.00	1.25		17d0h	A
E5A	1.00	1.00	0.75		5d22h	A, S	E7N	1.00	1.00	1.25		18d0h	A
E5B	1.00	1.00	0.75		6d19h	A, S							

A: analcime N: sodalite, P: Na-P zeolite, S: Na-chabazite, X: mixed layer mineral, Z: nosean.

Table 3. Experimental conditions and synthetic products.

Run No.	Shirasu (g)	NaOH (g)	0.5NKCl (cc)	Time	Product
E20	1.00	0.20	1.00	12d0h	S
E23	1.00	0.20	0.50	13dh0h	S, (X)
E21	1.00	0.25	3.00	7d18h	S
E15	1.00	0.50	0.20	11d12h	A, S
E14	1.00	0.50	0.30	9d0h	S, A
E18	1.00	0.50	1.00	7d0h	S, (A)
E17	1.00	0.50	2.00	6d22h	S, A
E16	1.00	0.50	3.00	6d18h	S, A
E19	1.00	0.50	5.00	14d0h	S, A
E09	0.30	1.00	0.50	2d19h	-
E20	0.50	1.00	10.00	11d12h	S, A, X
E28	0.50	1.01	10.00	16d12h	S, A
E08	0.60	1.00	0.50	7d20h	P, A, S
E12	1.00	1.00	0.60	8d0h	A, S
E10	2.00	1.00	0.50	19d0h	A
E11	2.00	1.00	0.50	19d0h	A, (P)
E13	1.00	1.50	0.60	7d0h	S, A

A: analcime, P: Na-P zeolite, S: Na-chabazite, X: mixed layer mineral.

3. 分析

合成生成物の同定および諸性質の解明のために、X線粉末回折分析 (XRD)、示差熱分析 (DTA)、赤外分光分析 (IR)、および走査電子顕微鏡観察 (SEM) を行った。

(1) X線粉末回折分析 (XRD)

少量の合成生成物を蒸留水中に懸濁させ、これをガラス板上に風乾させたものをXRD用試料とした。X線回折装置は、Rigaku製 Geigerflex を、使用条件; 30KV, 15mA, Ni-filtered CuK α 線, divergence および scattering slits 1/2°, scan speed 1°/min, time constant 4 で実験をした。

(2) 示差熱分析 (DTA)

合成生成物0.2gを秤量し DTA 用試料とした。示差熱分析装置は、Rigaku製 Thermoflex を、昇温速度10°C/min, 測定温度範囲は室温から1050°C, 直流増幅100 μ V で用いた。

(3) 赤外分光分析 (IR)

合成生成物は、KBr錠剤法により分析した。赤外分光分析装置は、JASCO製 A-302を用い、5040から330cm⁻¹の範囲を測定した。

(4) 走査電子顕微鏡観察 (SEM)

SEM用試料は、合成生成物から適量を取り出して、Pd-Au蒸着させたものを用いた。走査電子顕微鏡は、JEOL製 JSM-25S II を、加速電圧15あるいは25KV で用いた。

Ⅲ. 結果および考察

出発物質であるシラスのXRDパターン、DTA曲線、IR吸収スペクトルを、Fig. 1に示す。XRDパターンから、シラスを構成する鉱物は、feldspar, quartzであるが、大部分は火山ガラ

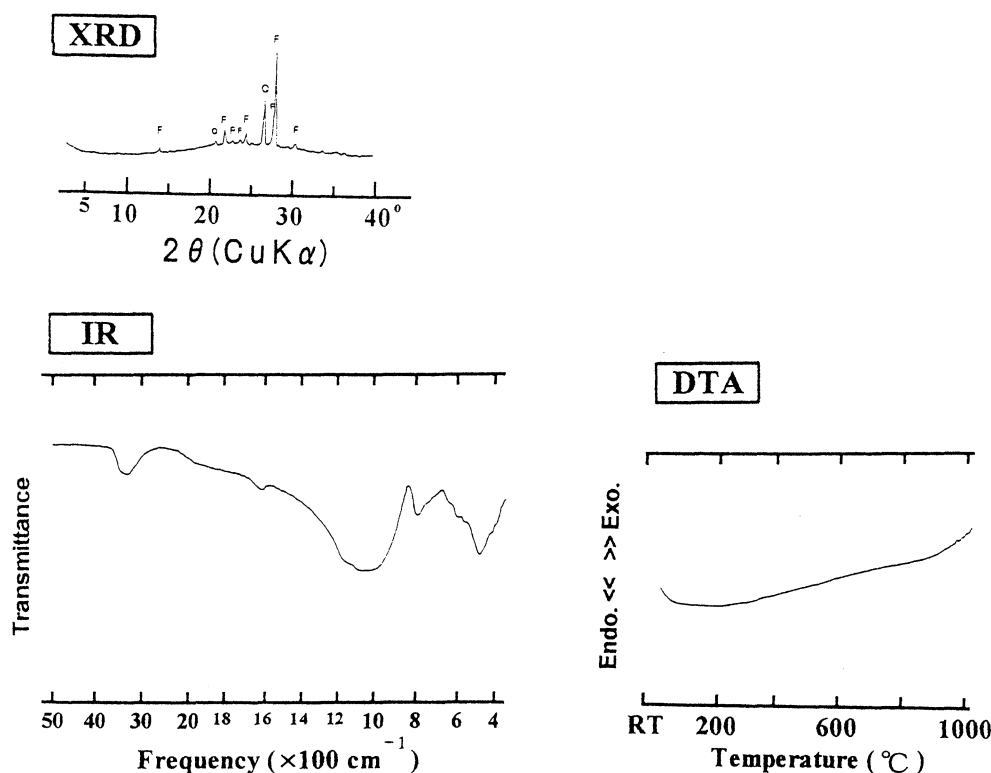


Fig. 1 X-ray diffraction pattern, infrared absorption spectrum and differential thermal analysis curve of Shirasu.

F: feldspars, Q: quartz.

スである。

シラスを出発物質とした合成実験の生成物の同定結果を Tables 2 におよび 3 に示す。

合成の条件における反応時間を変数とした一連の実験の生成物を Tables 2 に示す。このうち、EIA, EIB, EIC, EID, EIE, EIG, EIH, EII および EIJ の XRD パターンを Fig. 2 の左側に反応時間の順に示す。これらの試料では、NaOH 試薬を、反応液100ccに対し4.10g 加えており、時間の経過とともに、sodalite の回折線が顕著になっている。他の合成実験においては、sodalite の生成は認められない。EIJ の sodalite の DTA 曲線および IR 吸収スペクトルを、Fig. 3 に示す。

E2A から E2F は、シラス2.00g に対し、NaOH 2.00g, 0.5N KCl 1.00ccを加え反応させた一連の実験であり、生成物の XRD パターンは Fig. 2 の中央部に示す。反応の初期 (E2A: 反応27時間) において、Na-chabazite および analcime の生成が認められ、時間の経過とともに反応生成物が、analcime へと移行しているのが顕著である。同様の変化は、シラス1.00g, NaOH 1.00g に対して、0.5N KCl の量を、0.25cc~1.25ccと変化させ、さまざまな反応時間について合成を行った試料の XRD パターンであるにおいても認められる (Fig. 2 および 4)。

E2F, E4H, E3H, E5I, E6N および E7N の analcime の DTA 曲線を Fig. 5 に示す。また、E7N の analcime の IR 吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。

Table 3 の E23および E29は、Na-chabazite および mixed layer mineral を含んでいる。E23を石英ガラス上に風乾させ、加熱処理を行った試料の XRD パターンを Fig. 7 に示す。Na-chabazite は、500℃ 1時間の加熱までは存在しているが、800℃ 1時間の加熱で消滅している (Fig. 7-5)。

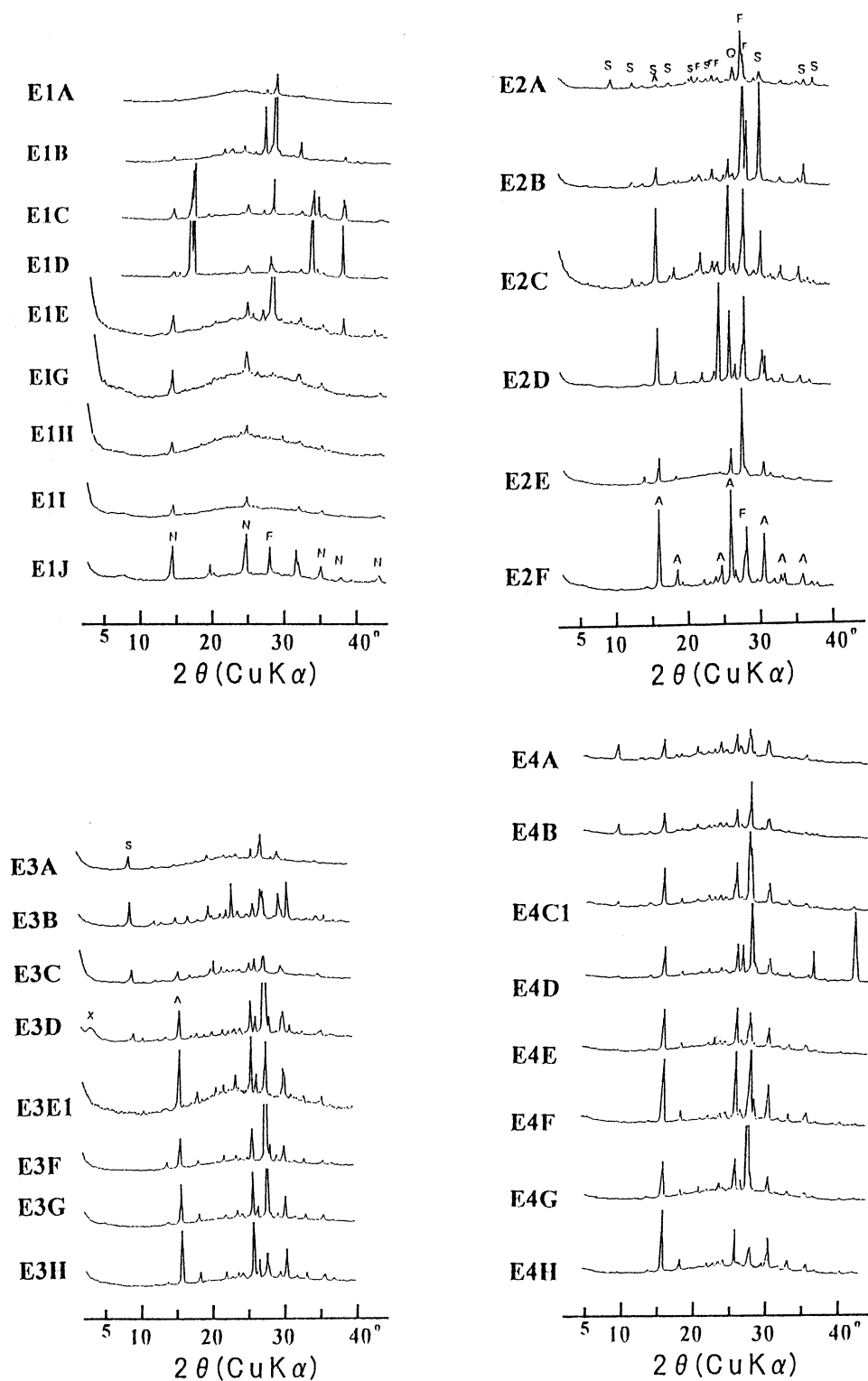
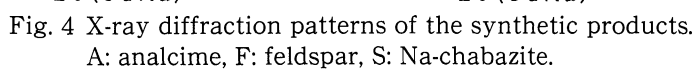
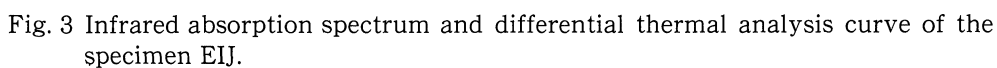


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the synthetic products.

A: analcime, F: feldspar, N: sodalite S: Na-chabazite, X: mixed layer mineral.



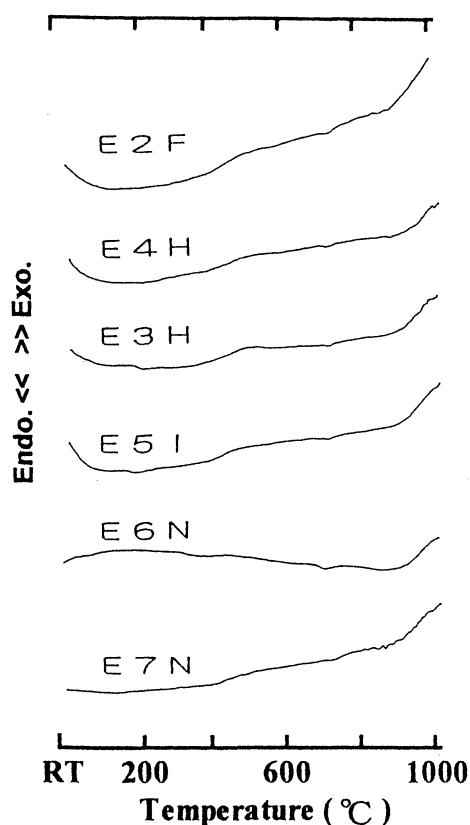


Fig. 5 Differential thermal analysis curves of the specimens, E2F, E4H, E3H, E5I, E6N and E7N.

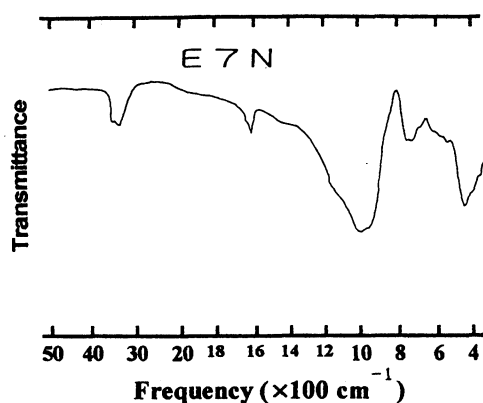


Fig. 6 Infrared absorption spectrum of the specimen, E7N.

ガラス板上の E23 の試料に、ethylene glycol 処理を施し、即座に XRD 分析を行った結果、 $< 8^\circ 2\theta$ ($\text{CuK } \alpha$) のパターンに変化が生じた (Fig. 8-2→3)。この試料の 2 時間放置後および 1 日放置後の XRD パターンでは、長周期のピークが顕著になった。すなわち、Fig. 8-2 (ethylene glycol 処理前) → 3 (ethylene glycol 処理直後) → 4 (ethylene glycol 処理後 2 時間) → 5 (ethylene glycol 処理後 1 日) に対し、 $29 \text{ \AA} \rightarrow 20? \text{ \AA} \rightarrow 33$ および $25 \text{ \AA} \rightarrow 28$ および 18 \AA と変化している。この試料に対して、ethylene glycol が蒸発したあと、 100°C および 250°C で 1 時間ずつ加熱し、XRD 分析を行った (Fig. 9-2 および 3)。その結果、ethylene glycol が蒸発する前に不明瞭になった長周期のピークが、加熱処理後、顕著になった (100°C 加熱: 24.5 \AA , 250°C 加熱: 33 \AA)。

E20 および E23 は、KCl の量と反応時間を 1 日間変化させたものであるが、E23 では mixed layer mineral を生成しているのに対し、E20 では Na-chabazite のみを生成している。この 2 つの試料の DTA 曲線および IR 吸収スペクトルを、Fig. 10 に示す。XRD パターン (Fig. 7) からは、 500°C 以上、 800°C 以下で Na-chabazite の消失が認められるが、DTA 曲線からは顕著なピークは認められない。IR 吸収スペクトルでは、E23 が E20 よりも顕著な吸収を示している。

Fig. 11 は、E21 の SEM 写真である。火山ガラスの表面に Na-chabazite が生成しているのが認められる。

E15, E14, E18, E17, E16 および E19 は、シラス 1.00g , NaOH 0.50g に対し、KCl の量を変

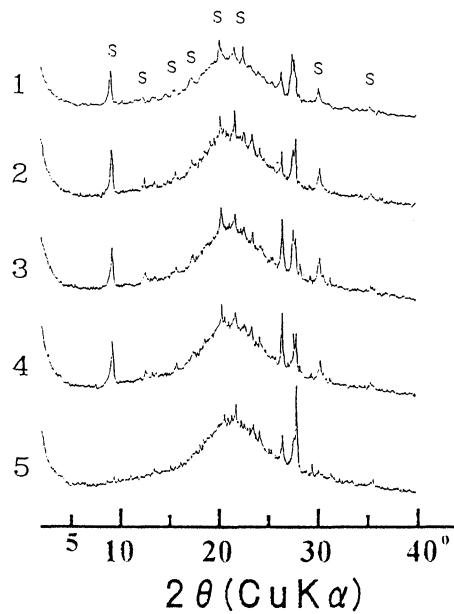


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the specimen, E23 after various treatments. 1: untreated, 2: heated at 100°C for one hour, 3: heated at 300°C for one hour, 4: heated at 500°C for one hour, 5: heated at 800°C for one hour.
S: Na-chabazite.

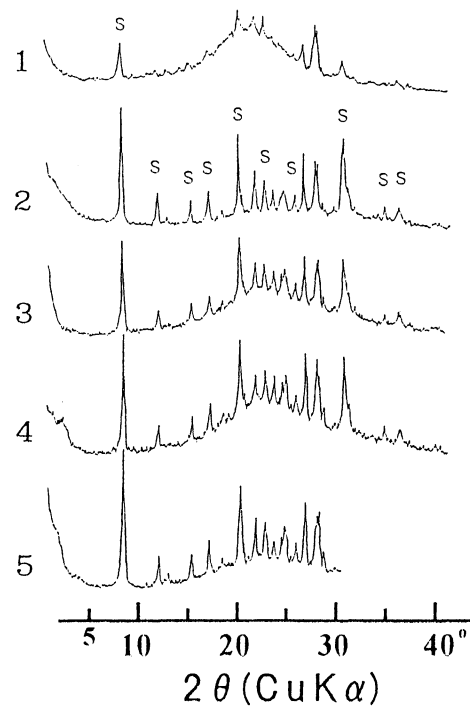


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the specimen, E23 after various treatments. 1: untreated (on quartz glass), 2: untreated (on glass), 3: treated with ethylene glycol, 4: two hours after ethylene glycol treatment, 5: a day after ethylene glycol treatment.
S: Na-chabazite.

化させ反応させたもので、いずれも analcime および Na-chabazite を生成している。Fig. 12 の IR 吸収スペクトルは、いずれも類似のパターンを示すが、反応時間がほぼ7日で、KCl の量の異なるE18, E17およびE16と、反応時間14日のE19とでは、後者の吸収率が高い。これはE19における反応生成物の量的な多さを反映していると言える。このE19のSEMの写真Fig. 13に示す。Zeoliteの成長した結晶が認められる。また、火山ガラスの表面に溶脱の痕跡と zeolite の生成が認められる。

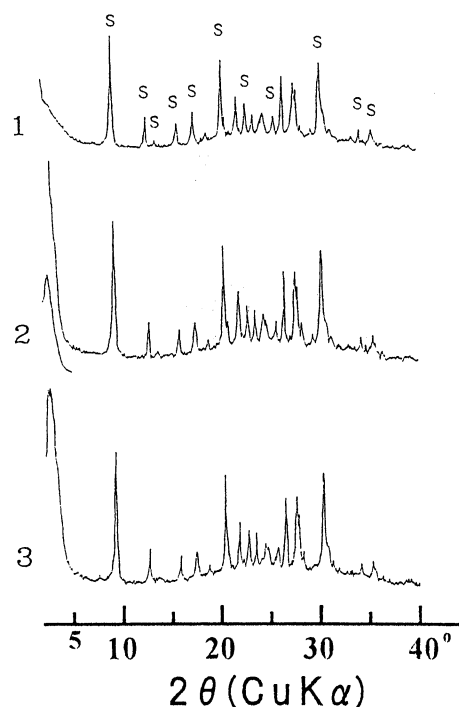


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the specimen, E23 after ethylene glycol treatment.
1: untreated, 2: heated at 100°C for one hour after ethylene glycol treatment, 3: heated at 250°C for one hour after ethylene glycol treatment.
S: Na-chabazite.

E09, E29, E28, E08, E12, E10およびE11は、NaOH 1.00gに対し、シラス、KCl、および反応時間を変化させて行った実験である。これらの合成実験においても、短時間で Na-chabazite が生成しており、反応時間の経過にともない、Na-chabazite は消滅し、analcime が生成している。また、E08およびE11には Na-P zeolite が生成しており、E29には mixed layer mineral が生成している。

Fig. 14 に E08およびE12の DTA 曲線を示す。これらの吸熱ピークの温度は、それぞれ171°Cおよび155°Cである。これらは脱水に伴うものである。

E29およびE28は、同じ条件の溶液であるが、反応時間による生成物の相違を比較する実験であるが、反応時間の短いE29では mixed layer mineral が認められた。しかし、IR 吸収スペクトルでは差異は認められなかった (Fig. 15)。

E12およびE14は、シラス1.00gに対し、前者は NaOH 1.00g, 0.5N KCl 0.60cc, 反応時間 8

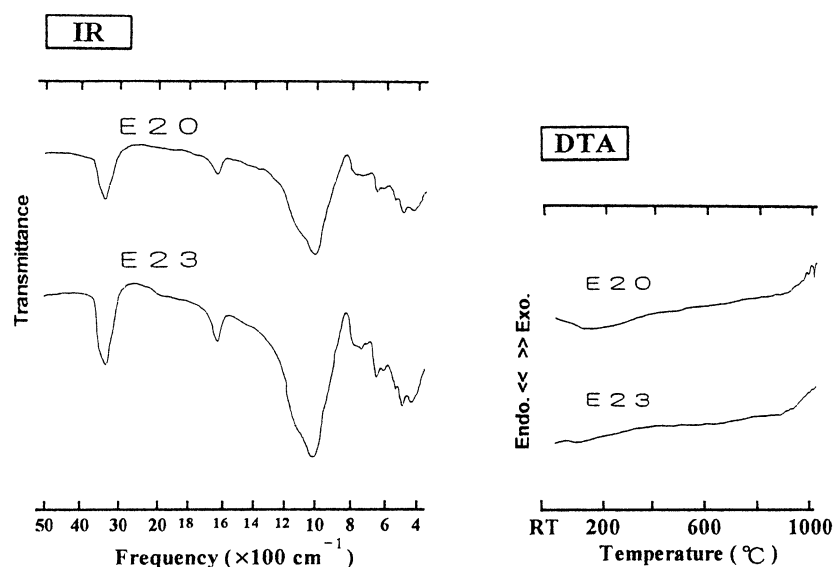


Fig. 10 Infrared absorption spectra and differential thermal analysis curves of the specimens E20 and E23.

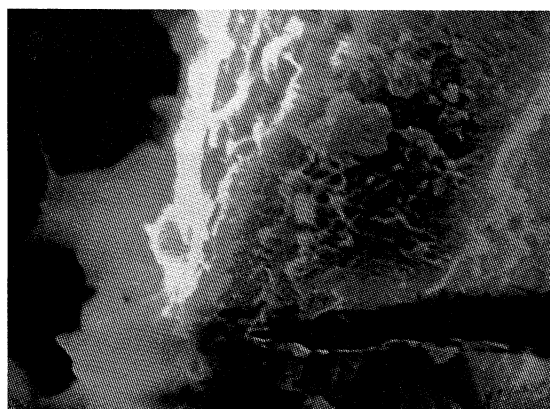


Fig. 11 Scanning electron micrograph of the specimen E21.
Scale bar is $1\mu\text{m}$.

日で、後者は NaOH, KCl が前者の1/2, 反応時間が9日である。反応時間は後者が長い、反応生成物としては、Na-chabazite の後に生成する analcime は、前者において顕著に認められる (Fig. 16)。濃度から反応速度に差が生じた結果だと言える。

E10および E11は、同じ条件の溶液で、同じ反応時間の合成実験である。この2つの試料において、XRD 分析により生成物と同定した鉱物に若干の相違が認められた。この両者は、共に analcime を生成しているが、前者には少量の Na-P zeolite が含まれている。この相違の原因として、出発物質であるシラスが不均質であったという可能性、E12に実際含まれていた Na-P zeolite が XRD 分析では検出しない量であった可能性などが考えられる。SEM 観察から、E11には大量の analcime が生成している (Fig. 17)。合成の条件が等しい E12においても同様な analcime が認められることから、少量ではあるが Na-P zeolite が生成していたと考えられる。Analcime の結晶は、火山ガラスの表面を覆って存在している。Fig. 17 の火山ガラスの表

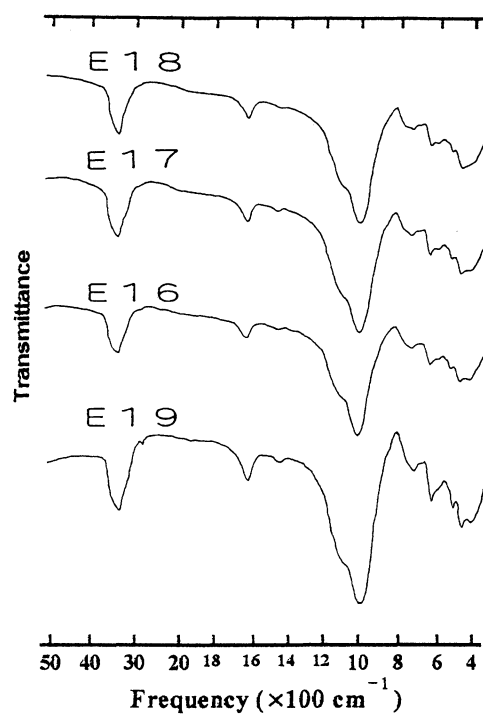


Fig. 12 Infrared absorption spectra of the specimens E18, E17, E16 and E19.

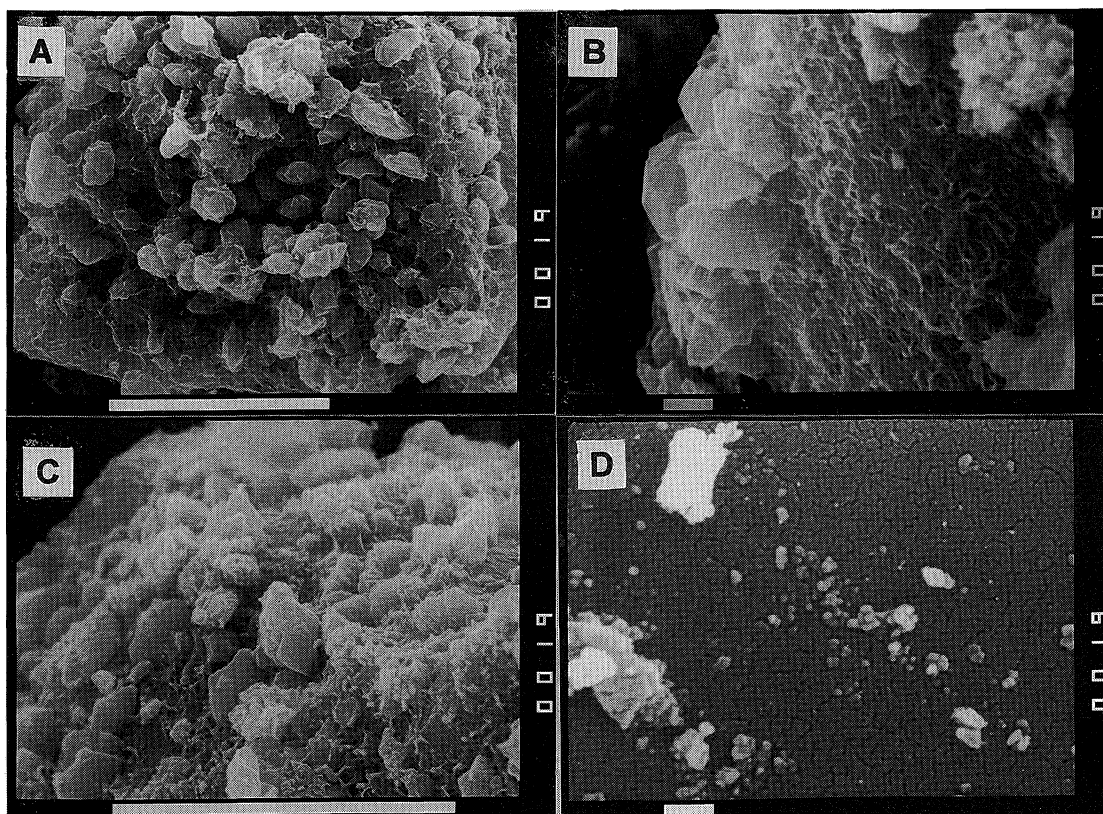


Fig. 13 Scanning electron micrographs of the specimen E19.
Scale bars are 10 μ m for A and C and 1 μ m for B and D.

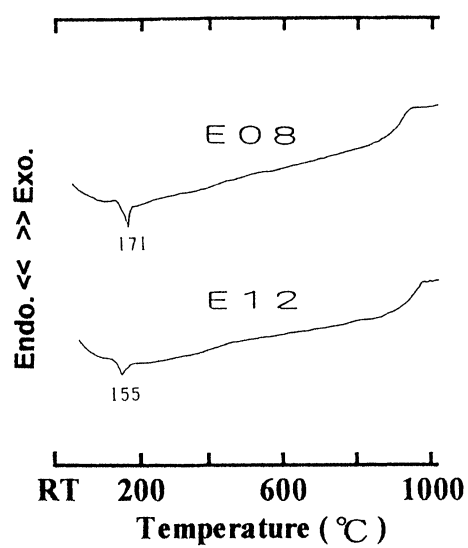


Fig. 14 Differential thermal analysis curves of the specimens E08 and E12.

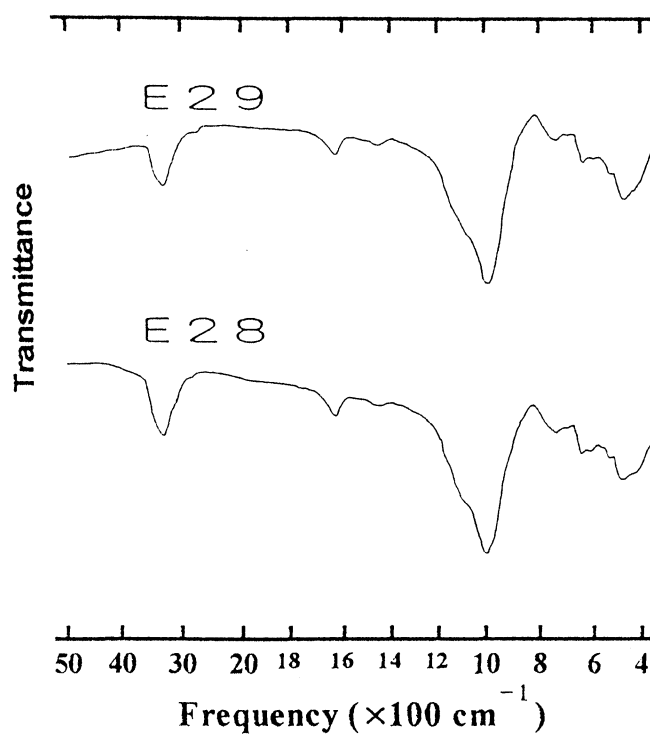


Fig. 15 Infrared absorption spectra of the specimens E29 and E28.

面には明瞭な腐蝕の痕跡が認められることから、analtime の結晶は火山ガラスの表面で沈殿により成長したと考えられる。

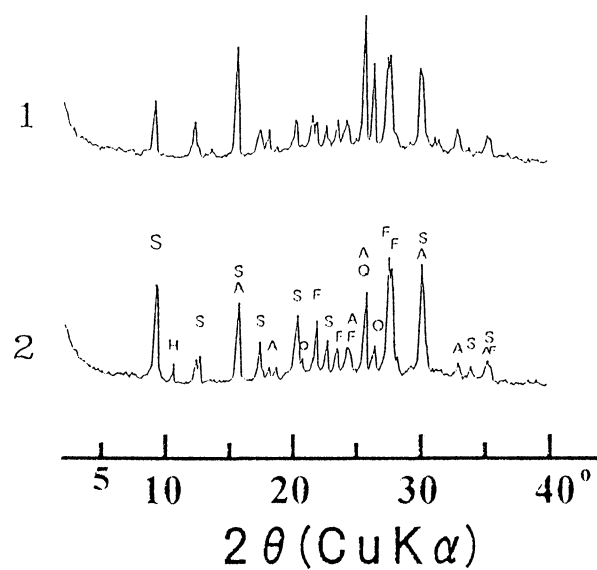


Fig. 16 X-ray diffraction patterns of the specimens, E12 (1) and E14 (2).
A: analcime, F: feldspar, H: amphibole, Q: quartz, S: Na-chabazite.

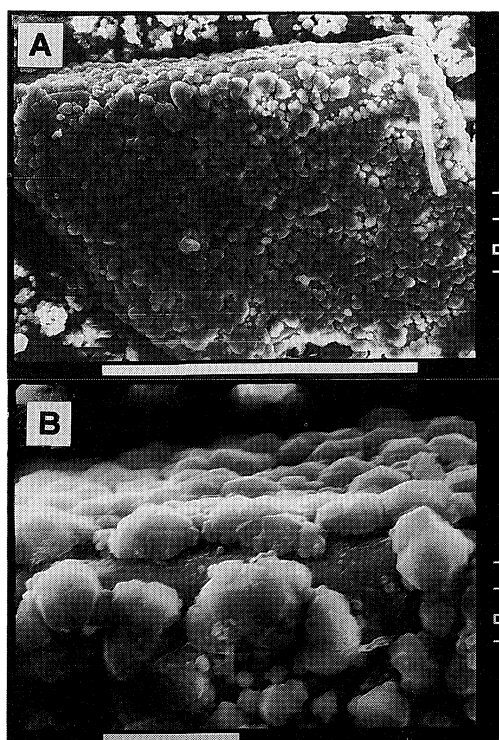


Fig. 17 Scanning electron micrographs of the specimen E11.
Scale bars are $100\mu\text{m}$ for A and $10\mu\text{m}$ for B.

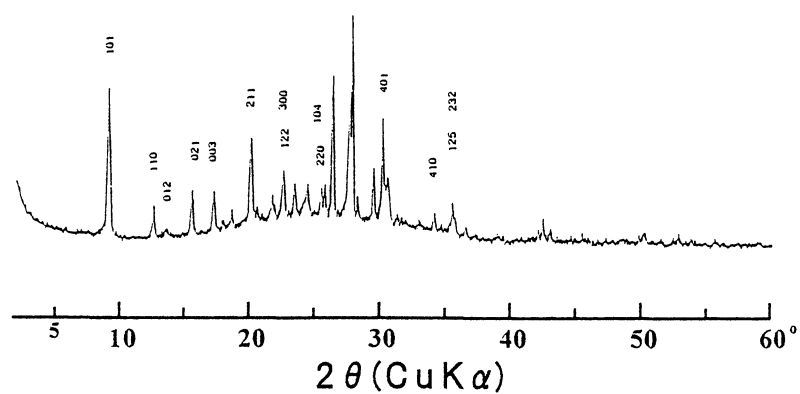


Fig. 18 X-ray diffraction pattern of the specimen, E16.
Numerals represent hkl reflections for analcime.

Table 4. X-ray powder diffraction data and unit cell parameters for analcimes.

	analcime	E6N
<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)
110	9.14	
111	7.93	
200	6.88	
210	6.210	6.25
211	5.600	6.02
220	4.850	4.88
311	4.150	4.06
222	3.800	3.78
321,320	3.670	3.66
400	3.430	3.45
331	2.979	3.03
332	2.927	2.94
422	2.803	2.81
431,520	2.693	2.70
521	2.506	2.51
611,532	2.226	2.23
620	2.169	2.18
541	2.118	
631	2.024	
543	1.9418	
640	1.9041	1.909
633	1.8681	1.872
<i>a</i> (Å)	13.69±0.04	13.72±0.05

Table 5. X-ray powder diffraction data and unit cell parameters for Na-chabazites.

	Na-chabazite	E16	E23
<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)
101	9.50	9.5	9.5
110	7.03	7.0	6.9
012	6.46	6.5	6.5
021	5.610	5.62	5.60
003	5.090	5.07	5.06
211	4.370	4.36	4.35
122,300	3.910	3.90	3.90
220,104	3.480	3.48	3.47
401	2.950	2.95	2.94
410	2.620	2.61	2.61
125,232	2.530	2.52	2.53
<i>a</i> (Å)	13.90±0.02	13.89±0.01	13.86±0.02
<i>c</i> (Å)	15.25±0.03	15.20±0.03	15.22±0.03

Table 6. X-ray powder diffraction data and unit cell parameters for Na-P zeolites

	Na-p zeolite	E08
<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)
110	7.08	7.13
200	5.01	5.02
211	4.10	4.06
310	3.16	3.19
321	2.68	2.69
400	2.51	2.53
<i>a</i> (Å)	10.02±0.01	10.06±0.02

今回の合成実験により生成した代表的な zeolite について、プログラム LCLSQ (Burnham, 1991) により格子定数を計算した。今回分析を行ったのは、E6N (analcime), E16および E23 (Na-chabazite), E08および E26 (Na-P zeolite) である。計算に使用したXRD パターン (E16) および計算結果を Fig. 18, Tables 4~6に示す。

IV. おわりに

今回の研究では、主な試薬として、NaOH, KCl を用いた合成実験を報告した。次の報告では、KCl に代えてKOH を用いた合成実験について報告する。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、大庭昇鹿児島大学名誉教授、ならびに、山本温彦教授をはじめとする鹿児島大学理学部地学教室、同大学教養部地学教室の諸先生方には、有益な御助言を頂いた。また、興亜火災海上保険(株)の田中朋一氏には、シラス中の zeolite に関するデータを提供して頂

いた。心より感謝いたします。

文 献

- Burnham, C.W. 1991, LCLSQ: Lattice parameter refinement using correction termed for systematic errors. *Amer. Miner.*, **76**, 663-664.
- 知識正和・富田克利・田中朋一・河野元治. 1992, 鹿児島県樋脇町市比野地域の入戸火砕流堆積物中の変質鉱物. 鹿児島大・理・紀要(地学・生物学), **No. 25**, 31-43.
- 日高寛・富田克利. 1992, 大気圧下における火山ガラスからの10 Å-ハロイサイトの合成. 鹿児島大・理・紀要(地学・生物学), **No. 25**, 45-51.
- Oba, N, Yamamoto, M, Tomita, K, and Inoue, K. 1980, Physicochemical features of the "Shirasu" and stability of the filled Shirasu and the weathered Shirasu. *Rep. Fac. Kagoshima Univ. (Earth Sci. & Biol.)*, **No. 13**, 1-9.
- Tomita, K, Yamashita, H. and Oba, N. 1969, Artificial crystallization of volcanic glass to sodium and potassium form of chabazite at room temperature. *Jour. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* **60**, 25-34.
- 富田克利・大西一臣. 1976, シラス中の粘土鉱物 "特にシラス崖くずれ予知の見地から" 粘土科学, **16**, 56-62.