

北海道・根室半島のアルカリ粗粒玄武岩晶洞中の沸石類

誌名	北海道教育大学紀要. 第二部. B, 生物学, 地学, 農学編 = Journal of Hokkaido University of Education. Section II. B
ISSN	00183393
著者	伊藤, 俊彦
巻/号	29巻2号
掲載ページ	p. 19-27
発行年月	1979年2月

北海道・根室半島のアルカリ粗粒玄武岩晶洞中の沸石類

伊 藤 俊 彦
北海道教育大学釧路分校地学教室

Zeolite Group in the Druze of Alkali Dolerites of Nemuro Peninsula, Hokkaido

Toshihiko IRO

Earth Science Laboratory, Kushiro College, Hokkaido University of Education
Kushiro 085

Abstract

This time, thomsonite, mordenite and heulandite were newly found in amygdaloidal cavities of dolerites from the Nemuro peninsula. The X-ray powder data and the DTA-TG curves of them are in accordance with those of former results.

The variation of the mol. ratio SiO_2 of analcime corresponds to the paragenesis of zeolites, namely, the analcime having a smaller ratio SiO_2 associated with the silica poor zeolites and the analcime having a larger ratio SiO_2 associated with the silica rich zeolites. The mol. ratio SiO_2 of analcime was taken from the Fig. 1 after Saha (1959).

The mordenite was closely associated with the heulandite and overgrew on the heulandite from the wall of cavities toward the center. The paragenesis of the fine hematite crystals, mordenites and heulandites suggests that the crystallization of mordenite and heulandite occurred under high $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

On the paragenesis of zeolites and localities, it seems that Ca-zeolites are found in the dolerites on the northwest side shore and Na-zeolites on the southeast side shore.

まえがき

根室半島地域に広く分布するアルカリ粗粒玄武岩類については良く知られており、その岩石学的研究は数多く報告されている。他方、本岩より産する沸石類に関しては、これまでに、方沸石（吉沢、1930 秋葉ら、1976 伊藤、1976）、ソーグ沸石（吉沢、1930 Suzuki、1938 原田ら、1969 秋葉ら、1976 a）、菱沸石（三谷ら、1958）、東沸石（藤原、1976）および濁沸石（伊藤、1976）の5種類が報告されている。今回、本岩より新たにモルデン沸石、輝沸石、トムソン沸石が見出された。

この小論では、これらの新たに発見された沸石と方沸石・ソーグ沸石の合わせて5種類の沸

石の産状・共生関係・X線回折および熱分析 (DTA・TG) 結果について報告するものである。

1. 産 状

沸石類の産状については、方沸石とソーダ沸石の産状は、既に報告されている (秋葉ら, 1976 a; 藤原, 1976) ように、粗粒玄武岩類の空隙を満して産するものが多く、両者は共生するが、方沸石は単独でもしばしば産する。

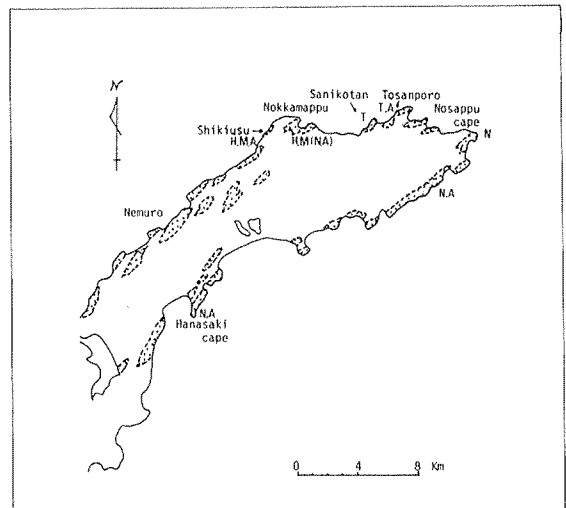
本地域からのモルデン沸石と輝沸石の産出は、これが初めてであり、両沸石の産出個所はシキウスとノッカマップの2個所である。シキウスでは玄武岩の割れ目や空隙を満して沸石類が見られ、モルデン沸石、輝沸石、方沸石、方解石、石英などが共に産する。これらの産出量ならびに産出頻度は極めて少ない。ノッカマップでは、モルデン沸石が多量に産するが、その産出個所は粗粒玄武岩が礫岩状を呈する比較的もろい部分に限られる。ほとんどのモルデン沸石には少量の輝沸石が伴う。輝沸石は単独でも見られ、ノッカマップの粗粒玄武岩のほとんどの部分に含まれる。その産出の範囲はモルデン沸石のそれより広く、この関係は、シキウスでも同様に見られる。

トムソン沸石も本地域からは初めての産出であるが、半島北東部のトーサンポロとサニコタン地域の2個所で発見された。トーサンポロではモンゾニ岩中に、サニコタンでは集塊岩質粗粒玄武岩中にそれぞれ見られる。サニコタンの沸石を含む同上岩は局部的にしか存在せず、また、その集塊岩礫中にのみ沸石が含まれ、礫の周囲には全く沸石が認められない事もある。

2. 共生関係

今回検討を行なった沸石類の産出位置ならびにその種類を、第1図に示した。図から明らかな様に、輝沸石-モルデン沸石のCa-沸石の組合せと、トムソン沸石、ソーダ沸石、方沸石といったNa-沸石の組合せとに大別される。また、扱った試料の数が少なく検討を行うには不十分ではあるが、これまでのところ、沸石類の組合せには地域性が認められ、半島の北側と南側の沿岸で産する沸石に若干の相違がある。即ち、ノッカマップにおける方沸石、ソーダ沸石は転石中のものであり、産状が明らかでないので、ここでは一応除外して考えると、モルデン沸石・輝沸石の産出は半島の北西部に限られ、トムソン沸石の分布もこれまでのところ、北東部だけで、モルデン沸石・輝沸石の分布とは重複しない。また、南側海岸産の沸石類はソーダ沸石、方沸石からなる。

本地域の沸石類の共生関係については、ソーダ沸石と方沸石の密接な共生関係がこれまでに数多く報告されているが、今回モルデン沸石と輝沸石の間にも密接な共生関係が認められた。特にノッカマップ産モルデン沸石のほとんどが少量の輝沸石を伴ない、部分的には輝沸石→モルデン沸石といった晶出順序



1. 1; 2. A; 3. H; 4. M; 5. N; 6. T.

Fig. 1. Locality map of dolerites and zeolites.
1: Dolerite, 2: Analcime, 3: Heulandite,
4: Mordenite, 5: Natrolite, 6: Thomsonite.

が認められる。

3. 各沸石について

方沸石 方沸石は無色透明～白色、ガラス光沢を示し、結晶面がきれいに発達した偏菱24面体をなすものから、空隙を完全に埋めて形態の明らかでないものまである。シキウス及びノッカマップ産のものは一部、沸石中に含有する赤鉄鉱の微晶によって淡紅色を帯びる。

方沸石は他の各種沸石類と共に、ほとんどの粗粒玄武岩類中に見出され、その産状は、他の沸石との共生関係などの異なるものがいくつか得られた。それらについて粉末X線回折により格子常数を求め、Saha (1959) の a_0 と SiO_2 分子比の関係図にプロットしたのが第2図である。この結果を見ると、輝沸石・モルデン沸石が産する地域の方沸石の a_0 よりも、ソーダ沸石の卓越する地域のもの a_0 の方が大きいという傾向が見られた。これはシリカに乏しい沸石と共に産する方沸石は、 SiO_2 分子比が小さく、シリカに富むものと共に産する方沸石は SiO_2 分子比が大きいと、換言出来る。つまり、方沸石それ自体の化学組成も、方沸石を含む全体の化学組成（他の沸石との共生）を反映するという事が言えそうである。但し、ノッカマップ産方沸石は粗粒玄武岩転石中より方沸石単独で産したものである。

ソーダ沸石 ソーダ沸石は花咲周辺の枕状溶岩中において、特にみごとな放射状集合結晶で産する。白色～無色透明でガラス光沢を有し、大きな針状結晶では、長軸方向で2～5 cmもある。本地域のソーダ沸石・方沸石の結晶形については既に秋葉ら (1967) によって報告されている。

次に、第3、7図に花咲産ソーダ沸石の粉末X線回折図、DTA及びTG曲線を示す。DTA曲線では、400℃付近にソーダ沸石に特有の大きな吸熱ピークが現われる。これはM.Koizumi (1953) 及び秋葉ら (1979 a) によって報告されたものに良く一致している。

トムソン沸石 肉眼的には、丸味をもった不定形のナッツ状の形で、大きさが0.5～1.0 cmほどのものと、放射状集合をなす1.5 cm前後の針状結晶とがある。色は白く、極めてうすい紅色を帯びる。トムソン沸石はソーダ沸石とは肉眼的にも、粉末X線回折像も、きわめて類似するが、DTA曲線（第4図）は特徴的ハターンを示す。各吸熱ピークの位置はM. Koizumi (1953) のそれと良い一致を見る。1000℃近くの発熱ピークは焼結によるものと考えられる。

モルデン沸石 モルデン沸石の結晶形は緻密な放射状集合で、本半島以外の地域より産出・記載されている。綿状～せんい状集合結晶（石橋, 1971）、針状～絹糸状（秋葉ら, 1976 b）の形態は見られない。シキウス産モルデン沸石は、半径が約2 cmの扇形、色は白色不透明で、本目肌のような光沢を示す。扇形の最外縁では、淡紅色を帯びる。ノッカマップ産のものはシキウスのものより多少小さく半径が約1.5 cm前後、球形～丸味のある不定形集合で、母岩の中に斑状に含まれる。色は淡い黄褐色を帯び、シキウス同様、本目肌様光沢を示す。第5図のDTA曲線は、モルデン沸石特有の

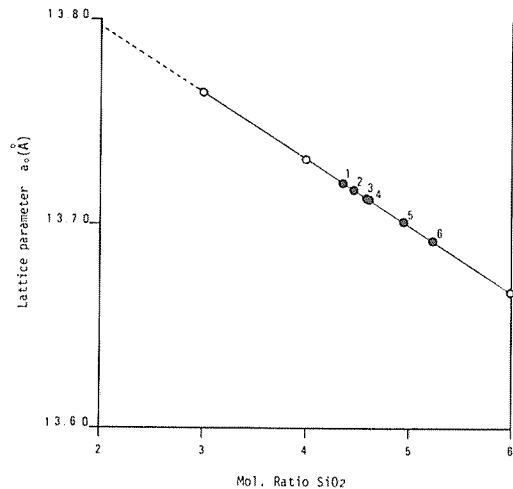


Fig. 2. Variation of parameter with composition of analcime.
1, 2. Hamanaka, 3, 4. Hanasaki, 5. Nokkamappu, 6. Shikiusu.

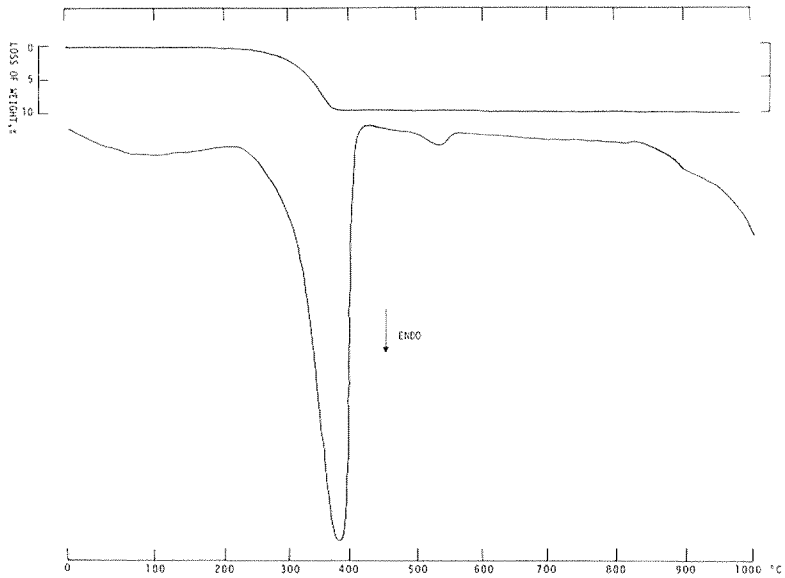


Fig. 3. TG and DTA curves of natrolite.
 Sample quantity ; 50mg, Heating rate ; 20°C/min, Sensitivity
 ; 50mg in full scale (TG), 200 μ V(DT), Operater ; H. Sarai.

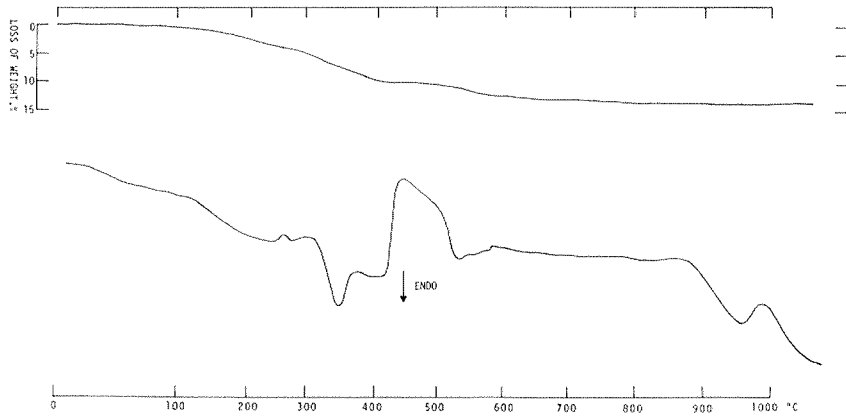


Fig. 4. TG and DTA curves of thomsonite.
 Conditions and operater are the same as of Fig. 3.

低い温度(約 150°C)での、大きな緩やかな吸熱ピークを示す。約 950°C での発熱ピークは焼結によるものであろう。

輝沸石 本地域の輝沸石の結晶は、いずれも板状結晶の集合からなり、色は白色～無色透明で、淡紅色を帯びたものも多く、特徴的な真珠光沢を示す。結晶の大きさは、ノッカマップのモルデン沸石と共生するもので0.2～0.5 cm、モルデン沸石と共生しないものでは0.5 cm前後、シキウス産では0.5～0.7 cmのものが、それぞれ最も多く、大きさに多少相違が見られる。

第6、8図に粉末X線折図とDTA、TG曲線を示す。輝沸石は斜ブチロル沸石と粉末X線回折

根室アルカリ粗粒玄武岩晶洞中の沸石類

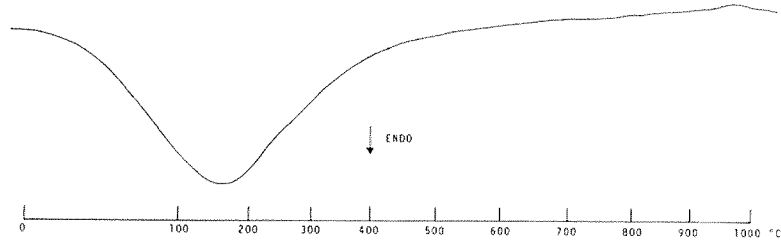


Fig. 5. DTA curve of Mordenite.
Sample quantity ; 20mg, Heating rate ; 10°C/min, DTA
sensitivity ; 125 μ V, Operator ; H. Shirahata.

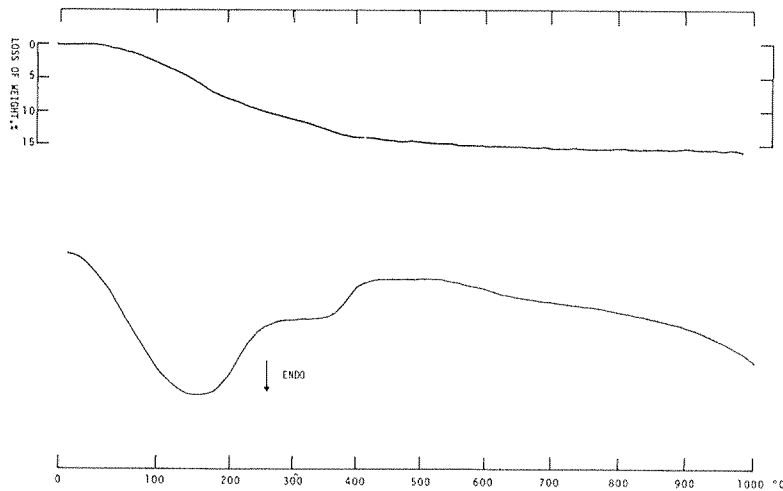


Fig. 6. TG and GTA curves of Heulandite.
Conditions and operator are the same as of Fig. 3.

像が酷似している為、これまでもしばしば熱的性質が検討されている(湊ら, 1967 など)。DTA 曲線は、M. Koizumi (1953)の輝沸石の報告とほぼ等しい結果を得た。そのほかにも、これまでに輝沸石と斜ブチロル沸石の示差熱分析の報告は、Mason, B. et al., (1960), Mumpton, F. A.(1960), 秋葉ら (1976 b) のものがある。これらに共通する点は、輝沸石にはいずれも 300~500°C 間に急激な吸熱反応が見られることと、輝沸石の方が斜ブチロル沸石よりも高温側 (200°C 付近) で、最初の吸熱反応が起きている点である。これ以外は、各輝沸石の DTA 曲線間には、ソーダ沸石の DTA 曲線相互で見られる様な明瞭な一致は見られない。本多ら (1968)の二ツ井町産斜ブチロル沸石の DTA 曲線のパターンは、本地域の輝沸石のそれに最も類似するが、高温側の吸熱ピークは 200°C と 300°C の間にあり、低い温度での吸熱反応を示す点で相違する。

前述の様に、DTA 曲線での吸熱ピークの位置 (温度) は M. Koizumi (1953) の報告と非常に良い一致を示すが、高温側の吸熱ピークが、輝沸石の特徴である急峻な形を示さない。このことは、今回の加熱速度が 20°C/min という速い昇温率であったことによることが考えられる。また、TG 曲線に段階的減量 (桐山ら, 1966) が認められないことにも同様の理由が考えられる。

更に、輝沸石試料粉末を出来るだけ定方位にならない様にして、ガラス板に附着させ、無処理の

ものと、電気炉で 400 °C、3.5 時間保持したものを X 線回折した。その結果、400 °C 加熱では、その構造が破壊されてしまい、輝沸石の性質を示した。

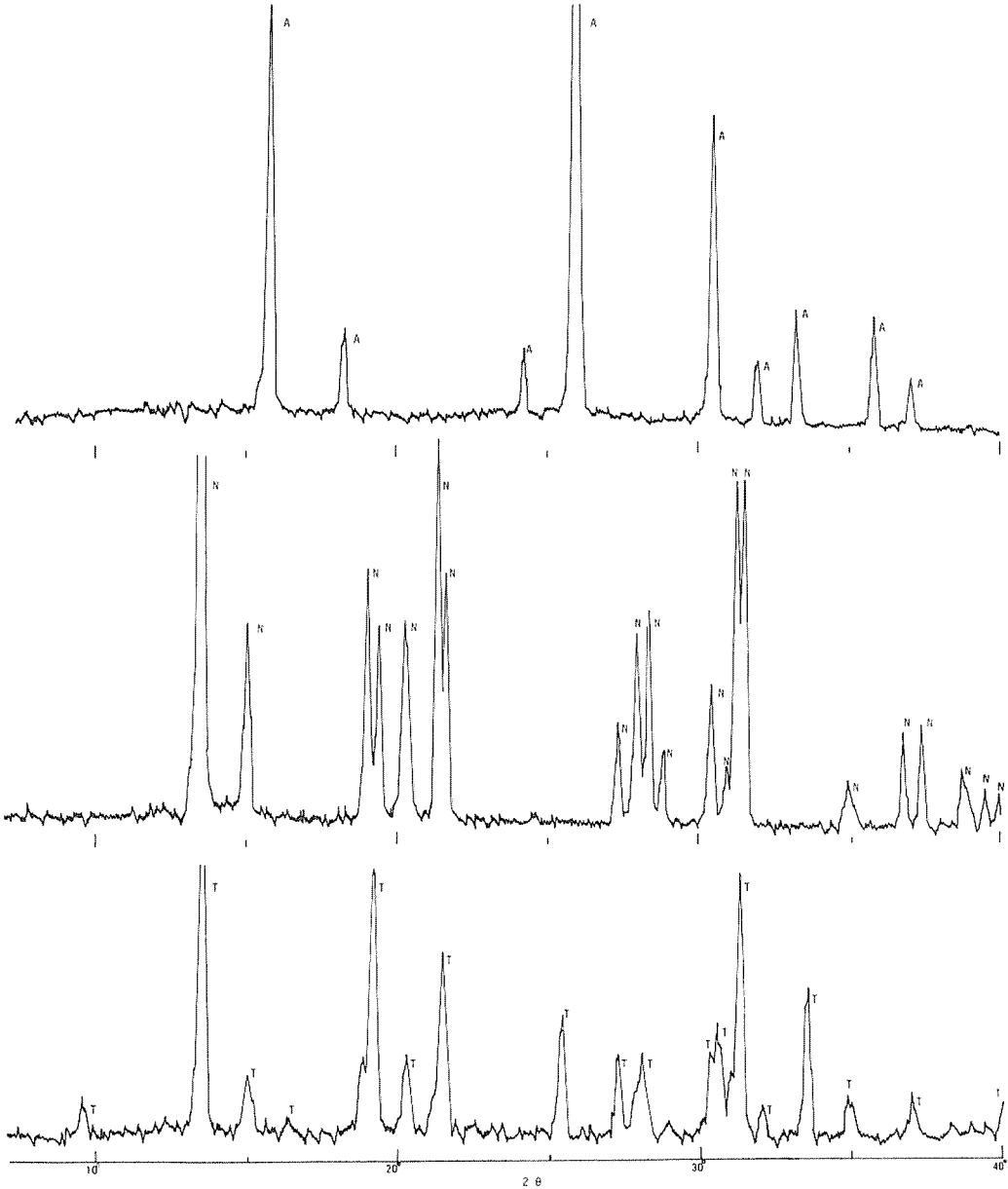


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Analcime, Natrolite, and Thomsonite.

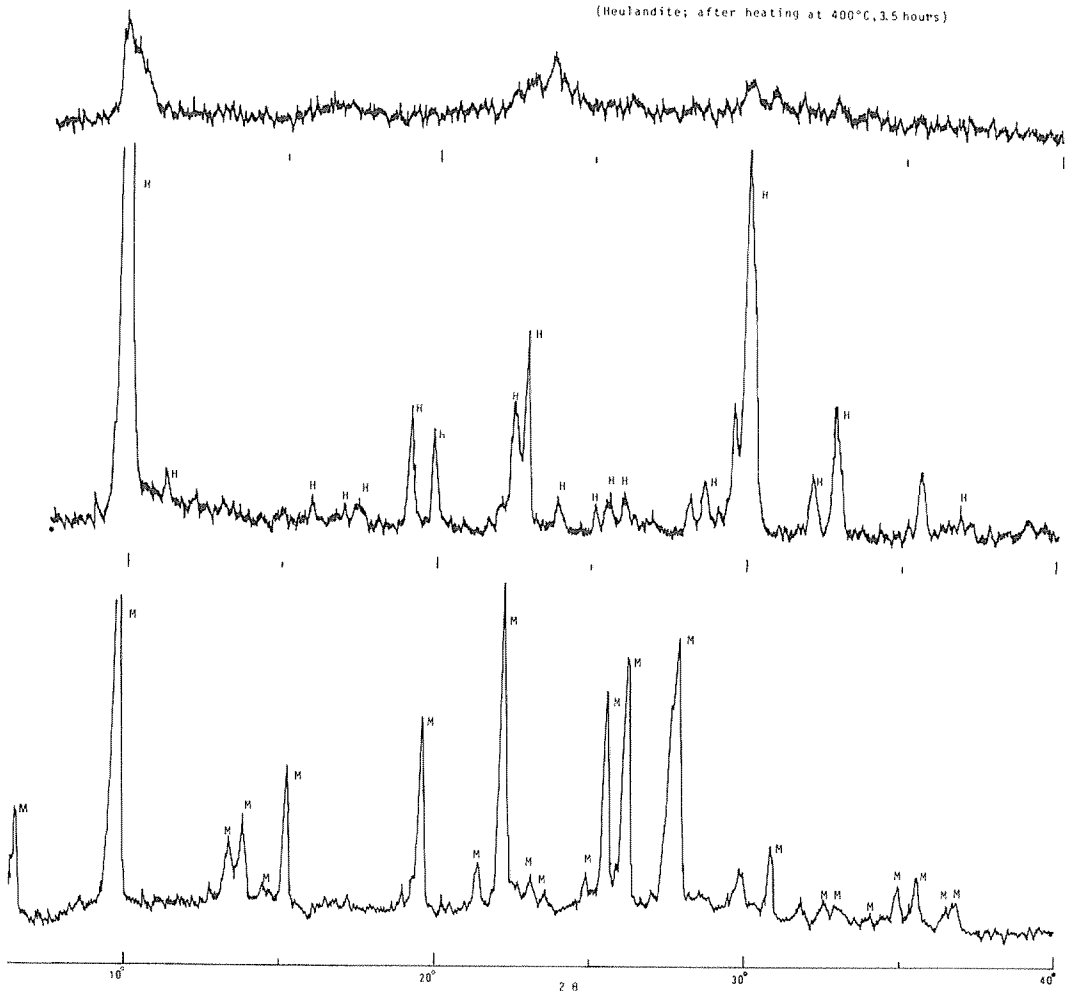


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Heulandite and Mordenite.

ま と め

根室半島のアルカリ粗粒玄武岩類から、数多くの沸石が産することが知られているが、今回新たに3種類の沸石の産出が加わった。東沸石も本地域のアルカリ粗粒玄武岩から最近発見されたもので(藤原, 1976)、今後、本地域の各所で東沸石の産する可能性があることが指摘されている(藤原, 私信)など、今後の調査研究により、新たな沸石種や詳細な晶洞鉱物の分布が得られるであろう。

各沸石類のX線ならびに熱的性質については、これまでの報告されているものとほぼ等しい結果が得られた。TG曲線も特にトムソン沸石、ソーダ沸石はM. Koizumi (1953)の報告と極めて良い一致を見た。

方沸石の化学組成、特にSiO₂分子比は、方沸石の格子常数の変化と共生する沸石種の関係より、

それをもたらした溶液全体の化学組成（共生鉱物の集合として表わされる）により変化するということが言えそうである。

輝沸石とモルデン沸石との共生関係については、既に安山岩の晶洞中（水舟，1963）および流紋岩中（小西，1967）から報告されており，岩質に関係なく火成岩ではモルデン沸石—輝沸石の共生が一般的であると考えられる。これらの本地域での晶出順は輝沸石→モルデン沸石の順で認められた。また，輝沸石は斜ブチロル沸石と結晶構造的にも，化学組成でも極めて類似する鉱物であるが，凝灰岩中では斜ブチロル沸石—モルデン沸石が沸石相の一分帯とされている（飯島ら，1965；歌田ら，1972）様に斜ブチロル沸石とモルデン沸石の共生が一般に認められる。しかし，この様に火成岩では，斜ブチロル沸石に代って輝沸石がモルデン沸石と密接な共生関係にある点で興味深い。

次に，根室半島の南東沿岸と北西沿岸で，沸石の種類と組合せが異なり，地域的にまとまりの見られることは，岩石学的にも，地質学的にも，興味深いものがある。すなわち，根室半島のアルカリ粗粒玄武岩は，岩質から含かんらん石粗面玄武岩とかんらん石粗粒玄武岩に分けられ，根室層群への選入時期，形態にも相違のあることが知られている（長谷川ら，1959）。沸石の産出は含かんらん石粗面玄武岩の方が多いが，産出する沸石の種類とこの岩質との間に関連性があるかどうかは，未だ明らかでなく，今後の検討課題の一つである。沸石類が同一岩体の中で順次変って分布しているものでは，その成因を岩体の下部から，上部へと環境の SiO_2 量の変化とか，水蒸気圧の変化との関係（石橋，1971，1974）で，説明されている。

本地域のモルデン沸石，輝沸石を含むほとんどの粗粒玄武岩中には赤鉄鉱微晶が認められ，水蒸気圧の高かったことを示す。また，この事実は，モルデン沸石や輝沸石などの H_2O ， SiO_2 に富んだ沸石は，水蒸気圧に特に敏感である（中島ら，1972）こととも一致する。この蒸気圧の違いを引き起すものとして，母岩の貫入や噴出時の深さやその火成活動の相違などが考えられる。火成活動の違いは，既述の様に，モルデン沸石や輝沸石を含む粗粒玄武岩類は岩脈状をなす玄武岩類や礫質粗粒玄武岩であるなど他の沸石を含む，粗粒玄武岩類との産状の違いから，明らかに存在すると考えられる。しかし，根室半島全体での沸石類を母岩の岩質や火成活動との関係を明らかにするには，今後の詳細な調査・研究を必要とする。

終りに本研究を行うに当たり，御指導を頂き，本稿の御校閲を賜った本学の岡崎教授，また，熱分析を行なって頂いた，北海道立工業試験所・皿井博美氏，室蘭工業大学・白幡浩志助教授，X線回折装置の使用を許可して下さった，北大工学部・牛沢信人教授，佐藤寿一助教授，根室半島産沸石について色々教えて頂いた，北海道立地下資源調査所・藤原哲夫氏の各氏に対し深甚な感謝の意を表す。

文 献

- 秋葉 力・金 忠 (1976 a, b), a 北海道産沸石類の新産地(1)~(2), 北海道教育大学紀要, Vol. 26, No. 2, p. 49~57, Vol. 27, No. 1, p. 33~43.
- 本多朝郎・根岸敏雄(1968), 秋田県山本郡二ツ井町産のクリノブチロル沸石, 粘土科学, Vol. 7, No. 3・4, p. 22~34.
- 藤原哲夫 (1976), 北海道におけるフッ石の分布と産状, 地下資源調査所報告, No. 49, p. 107~122.
- 長谷川潔・藤原哲夫(1959), 根室半島の火成岩類—とくにアルカリ玄武岩について—, 地下資源調査所報告, No. 21, p. 1~19.
- Harada, K., Iwamoto, S. and Kihara, K. (1967), Erionite, phillipsite and gonnardite in the amygdales of basalt from Maze, Niigata prefecture, Japan. Amer. Min., Vol. 52, p. 1785—1974.
- 原田一雄・中尾和三 (1969), 日本産ソーダ沸石二種, 地質雑, Vol. 75, No. 6, p. 343~344.
- 飯島 東・歌田 実 (1965), 堆積岩中の Clinoptilolite・Heulandite・Mordenite・Erionite その他の沸石類, 地質雑, Vol. 71, No. 834, p. 138~147.

- 石橋 澄 (1971), 愛媛県久万町横野川産黒雲母安山岩中の晶洞鉱物, 九大理研報, Vol.11, No. 1, p. 55~65.
- (1974), 佐賀県東松浦玄武岩中の晶洞鉱物, 岩鉱, Vol.69, No. 7, p. 255~244.
- 伊藤俊彦 (1976), 北海道東部・浜中モンゾニ岩中の沸石類と若干の鉱物について, 北海道教育大学紀要(第2部B), Vol.26, No. 2, p. 35~47.
- 桐山良一・小泉光恵・山田勝久・北垣陸三郎 (1966), 脱水輝沸石の熱水反応(第二報), 鉱雄, Vol. 2, No. 5, p. 359~344.
- Koizumi, K. (1953), The differential thermal analysis curves and the dehydration curves of zeolites (Studies on water in Minerals, part 1, Min. Jour., Vol.1, No.1, p.36~47.
- 小西知己 (1967), 兵庫県城崎郡宇日産モルデン沸石, 地学研究, Vol.18, No. 3, p. 76~80.
- Mason, B. and Sand, L. B. (1960), Clinoptilolite from patagonia the relationship between clinoptilolite and heulandite. Amer. Min., Vol.45, p. 341~350.
- 湊 秀雄・歌田 実 (1967), 鹿児島県郡山町の新第三紀凝灰岩類(郡山層)中の沸石の産状, 粘土科学, Vol. 6, p. 25~31.
- 水舟淑朗 (1967), 愛媛県松山市付近の魚眼石および沸石類, Vol.13, No.11, p. 332~337.
- Mumpton, F. A. (1960), Clinoptilolite redefined, Amer. Min., Vol.45, p. 351~369.
- 中島和一・田中啓策 (1967), 和泉山脈中部の和泉層群における含沸石凝灰岩, とくに含モルデン沸石凝灰岩および濁沸石凝灰岩, 地質雑, Vol.73, No. 5, p. 237~245.
- Saha, P. (1959), Geochemical and X-ray investigation of natural and synthetic analcites. Amer. Min., Vol.44, p.300~313.
- Suzuki, J. (1938), On the occurrence of aegirin-augite in natrolite veins in the dolerite from Nemuro, Hokkaido. Jour. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ., Ser. 4, Vol.4, p.138~191.
- 歌田 実・湊秀雄 (1972), 島根県西部(仁摩-温泉地区)の新第三紀凝灰岩類にみられる沸石の累帯分布, 地質雑, Vol.78, No. 7, p. 329~340.
- 吉沢 甫 (1930), 北海道根室火成岩の沸石類の化学成分, 地球, Vol.14, p. 411~414.