

神奈川県足柄上郡松田町猪越産菱沸石

加藤 昭・平田 大二

Chabazite from Shishikoshi, Matsuda-machi,
Ashigara-kami-gun, Kanagawa Prefecture

Akira KATO and Daiji HIRATA

序

菱沸石は理想化学組成式 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で与えられる沸石であるが、非常に幅広い化学組成変化を示し、特に $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の変化幅は 0.59 から 0.81 の間で (GOTTARDI and GALLI, 1985)、沸石としては最も広いものである。彼らはその数値と成因との間に密接な関係のあることを指摘しており、彼らが熱水性菱沸石としてももの $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比は 0.70 より小さく、これに対し堆積性菱沸石とされたものはこれより大きくなっている。しかし実際は 0.70 付近では両方の成因のものが重複しており、このことを指摘した PASSAGLIA and VEZZALINI (1985) は堆積性菱沸石でこの値の小さいものはイタリア産のもので、その地域性と関係した岩石学的特徴の影響の可能性を論じている。なお彼らは、この数値が菱沸石を三方晶系とした場合の c_0 もと直線的相関性をもって変化することを示した。

筆者らは神奈川県足柄上郡松田町猪越産の玄武岩質粗粒凝灰岩中に細脈をなして発達する菱沸石が、本邦産のものとしては比較的小さい格子定数 ($a_0=13.790$, $c_0=14.948 \text{ \AA}$)、特に c_0 を持つことを知ってその化学分析を行い、 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0.71$ を得た。わが国の菱沸石としては、比較的大きい値である。この菱沸石が (SEKI et al., 1969) の丹沢山地における変成分帯中の沸石相に属する変成岩のうち、最低に次ぐ変成度を持つ Zone II と Zone III に含まれる岩石中に細脈をなして産することは、既に彼らによって報告されているが、鉱物学的諸性質については記載されていなかった。ここにその化学組成及び格子定数について記載し、この種の沸石の記述に際しては、鉱物名の他に化

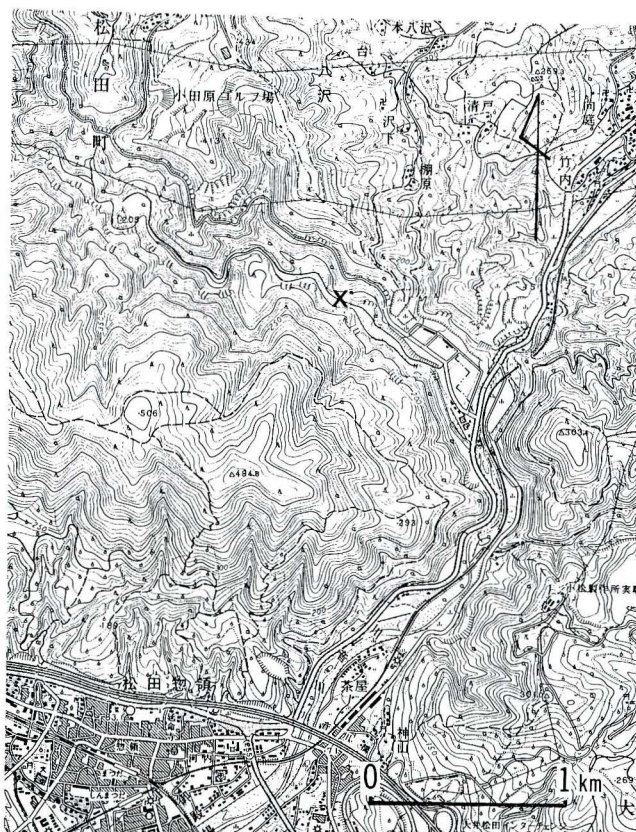
学組成に関する情報が必要である旨その理由について説明した。

報文作成に当たり、化学分析をされた国立科学博物館松原 聡博士、標本採集に協力された神奈川県立博物館松島義章博士、現地の菱沸石に関する情報を提供された無名会山本亮一氏に厚く御礼申し上げる次第である。

産 状

産地は国鉄御殿場線松田駅の北北東直線距離約 3 km の地点で、国道 246 号線から寄方面へ通ずる道路を 1.5 km 程北西へ進んだ地点と中津川との間の西向きの斜面にある露頭 (第 1 図) からのものと思われる転石から得られた。付近一帯は新第三紀中新世中期の丹沢層群本谷層に属する塩基性から酸性の火砕岩類が分布している (見上, 1978)。これら火砕岩類は丹沢山地に貫入した深成岩体を中心とした広域変成岩の作る変成分帯の最も外側に位置し、産地付近では沸石相に属する変成作用を受けている (SEKI et al., 1969)。その変成分帯では、産地は最も低変成度の Zone I とこれに次いで低変成度の Zone II の境界付近に位置している。この境界は濁沸石の出現によって引かれているが、記載された菱沸石は Zone II 及び Zone III に属する変成岩の中に脈としてのみ産するとされている (SEKI et al., 1969)。

菱沸石は暗緑灰色粗粒部と細粒部とを含むやや不均質な凝灰岩を切る無色ないし白色の細脈をなし、最大幅 2 mm 程度、空隙では最大径 1 mm 程の菱面体の自形結晶をなしている。鏡下で認められた凝灰岩の構成鉱物は、量的に少ない方から輝石・赤鉄鉱・曹長石化され



第1図 神奈川県足柄上郡松田町菱沸石産地 (×印)

た斜長石・鉄サポナイトなどである(第1図)。なお一部で濁沸石脈が菱沸石脈によって切られている所も観察された。

鏡下では、脈は菱沸石以外の鉱物を含まず、観察された脈は、幅0.1mm程度、この幅が一ないし二個の結晶で占められており、このような結晶粒が脈の延長方向に沿って連なっている。色は無色、複屈折は極めて小さく、浸液法によって測定された屈折率は $n=1.484$, $(+)$ 2V $\sim$ 30°であり、分散は殆ど無い。菱沸石の屈折率は $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比が等しい場合には, $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$ の量が CaO と比べて少ない程高くなることが指摘されており (PASSAGLIA, 1970), この傾向は本産地のものについても成立している。

化学分析

化学分析は Link 社製エネルギー分散型X線スペクトロメーターを用い, H_2O 以外の主成分について定量された。結果を第1表に示す。合計と100%との差をすべて H_2O として実験式を計算すると, $\text{Ca}_{0.76} \text{Na}_{0.15}$

	1.	2.
SiO_2	50.99	4.26
Al_2O_3	17.49	1.72
CaO	8.47	0.76
Na_2O	0.93	0.15
K_2O	0.93	0.10
$\text{H}_2\text{O}(\text{diff.})$	21.19	11.82
total	100.00	

第1表 神奈川県猪越産菱沸石化学分析値。

1. 重量比. 2. 分子数 (計算基準: 無水部の酸素原子の合計数=12)

$\text{K}_{0.10} \text{Al}_{1.72} \text{Si}_{4.26} \text{O}_{12} \cdot 5.91\text{H}_2\text{O}$ (基準は無水部分の酸素原子の合計数=12) となり, $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0.712$ で, 既に述べたように, GOTTARDI and GALLI (1985) の指摘した sedimentary chabazite の持つ領域に入ることになる。なお, 分析は一つの脈から分離された数個の結晶について行われたが, 有意義な差は殆ど認められなかった。

X線粉末回折値

双眼顕微鏡下で選別された試料について、X線粉末回折計を用いて粉末回折値を得、格子定数を計算した第2表にこれを示す。この表では、今回記載のものより更にSiO₂に富み、格子定数の小さい米国California州San Bernardino County, Fossil Canyon産の菱沸石の値と比較した。なお格子定数の計算は、 a_0 については(440)から、 c_0 については(009)から直接計算したが、これらを用いて指数づけしても誤差は小さく、また三方晶系からのずれは殆ど認められなかった。従って、このものは光学的には三方晶系より低対称であるが、一応三方晶系に属するものとして取り扱った。

第3図は公表された菱沸石の c_0 とSi/(Si+Al)比の関係を示す図で、両者はほぼ直線の関係をもって変化していることがわかる。なおここに採用した数値はすべて最近の文献によるものであるが(第3表)、すべて三方晶系の格子に基づいた c_0 である。またこの図の作成に先立って、金属イオンの種類や量が c_0 に及ぼす影響を吟味したが、明瞭な関係は認められなかったので、ここでは化学組成変化の内、Si/(Si+Al)比の変化のみに注目した。

菱沸石型の(Si, Al)₆O₁₂のframeworkを持つ合成の沸石については、陽イオンが単一種である場合には、Si/(Si+Al)比の変化と単位格子の体積の間に密接な関係があり(PASSAGLIA, 1978)、この比の増大と体積の縮小との間には直線的な関係が存在するが、天然物においては、これに対応する傾向はあるものの、直線関係は見られない。これは、天然物の場合には合成実験の場合より遥かに変化に富んだ条件の産物が含まれており、当然SiとAlのorderingの程度にも色々な段階のものがあることが予想され、これが単位格子の体積に直接影響しているものと判断される。

考 察

菱沸石の变成鉱物としての産出については、深度によって変化する沸石類の組み合わせを持つ菱沸石を含む堆積岩の存在は知られているものの、それが実際に沸石相に属する变成岩の变成鉱物として考えられてはいない(GOTTARDI and GALLI, 1985)。今回のものは、濁沸石の生成されている火砕岩を切る脈として作られているので、物質の移動を伴っていると考えなければならない。即ち、菱沸石の生成領域の中のある温度・圧力条件下の物質の移動に関係した産物というこ

hkl	1.		2.		
	I	d _{obs.}	I	d _{obs.}	d _{cal.}
101	70	9.263	72	9.331	9.331
110	22	6.846	25	6.889	6.901
012	8	6.298	8	6.352	6.337
021	32	5.514	27	5.548	5.548
003	38	4.959	35	4.993	4.981
202	4	4.643	7	4.667	4.667
211	100	4.293	100	4.316	4.319
113	5	4.020	3	4.048	4.039
300	5	3.957	2	3.983	3.981
122	20	3.844	24	3.865	3.863
104	47	3.549	47	3.571	3.567
220	21	3.427	20	3.448	3.448
131	10	3.217	4	3.229	3.234
024	11	3.152	13	3.173	3.169
303	2	3.056			
312	1	3.011			
401	62	2.911	83	2.927	2.937
015	22	2.885			2.900
214	34	2.864	50	2.881	2.878
223	6	2.820	4	2.838	2.835
042	3	2.7575	4	2.773	2.772
321	2	2.6812			
205	6	2.6619	8	2.676	2.674
410	11	2.5909	15	2.605	2.606
232	3	2.5565	2	2.575	2.573
125	12	2.4806	20	2.493	2.492
116			2	2.347	2.343
404	1	2.3324			
413	2	2.2979			
330	2	2.2855	5	2.298	2.298
502	4	2.2629	2	2.277	2.275
422	1	2.1493	3	2.158	2.161
045	3	2.1026			
333	6	2.0759	12	2.086	2.087
054	2	2.0018			
600	1	1.9794			
027			2	2.010	2.010
217	2	1.9201	1	1.932	1.930
250	5	1.9012	3	1.913	1.912
505	9	1.8563	14	1.865	1.866
063	3	1.8381	4	1.849	1.848
146	12	1.7918	20	1.800	1.801
425					1.801
253			1	1.786	1.785
208	2	1.7752			1.783
612	8	1.7590	2	1.769	1.770
440	8	1.7149	8	1.724	1.724
336	4	1.6811	3	1.688	1.689
009	4	1.6537	3	1.661	1.661
621	6	1.6364	5	1.645	1.646
048	2	1.5764			
606	5	1.5466	9	1.555	1.555
615					1.555

第2表 菱沸石のX線粉末回折値。

X線種: Cu/Ni. X線自記粉末回折計使用。1. 菱沸石. Fossil Canyon, California(第3表No.10). $a_0=13.705$, $c_0=14.870\text{\AA}$. GUDE and SHEPPARD (1966)による。2. 菱沸石. 神奈川県猪越. $a_0=13.790$, $c_0=14.948\text{\AA}$.

番号

記号	産 地	Si	Al	Si/(Si+Al)	a_0 (Å)	c_0 (Å)	文献
1	Casal Brunori, Italy	7.05	4.93	0.588	13.773	15.389	1)
2	Acitrezza, Italy	7.40	4.53	0.620	13.683	15.165	1)
3	Vesuvio, Italy	7.60	4.37	0.635	13.849	15.165	2)
4	国賀 (島根)	7.77	4.28	0.645	13.790	15.065	3), 4)
5	Bagnoregio, Italy	8.29	3.66	0.694	13.815	15.021	5)
6	Melfi, Italy	8.39	3.58	0.701	13.804	15.041	5)
7	Stigliano, Italy	8.45	3.58	0.702	13.807	15.008	5)
8	Riano, Italy	8.46	3.49	0.708	13.808	15.033	5)
9	S.Mango sul Calore, Italy	8.78	3.22	0.732	13.788	14.993	5)
10	Fossil Canyon, California	9.51	2.46	0.794	13.705	14.870	6)
11	Grant Co., Oregon	9.65	2.31	0.807	13.721	14.795	7)
十	猪越 (神奈川)	8.52	3.44	0.712	13.790	14.948	本研究

文献:

1) Passaglia (1970). 2) De Gennaro e Franco (1976). 3) Tiba and Matsubara (1977).

4) 加藤 (1987). 5) Passaglia and Vezzalini (1985). 6) Gude and Sheppard (1966).

7) Sheppard and Gude (1970).

第3表 菱沸石のSi量, Al量 (基準は無水部の酸素原子の総数=12), Si/(Si+Al) 比および格子定数

とになると, これは変成鉱物というよりもむしろ続成作用の産物という方がふさわしいことになる。

実際菱沸石という種は沸石の中でも, framework内の酸素の総原子数の割には多量の H_2O を含んでいる。従って, その生成に際しては十分に高い静水圧を期待しなければならない。

GOTTARDI and GALLI (1985) のいう sedimentary chabazite が hydrothermal chabazite より高い SiO_2 含量を示すということは, 一つの可能性としてこのような組成のものの生成が hydrothermal origin のものより低温条件下に限られるということである。しかし, これを実験的に確かめることはまだなされていない。このことに関連して言及する必要があることは, 類似組成のいくつかの沸石, 特に束沸石・輝沸石・剝沸石などとの関係である。即ちこれらの Si/(Si+Al) 比 (実際には Fe^{3+} も加えるべきであるが量が少ないので除外) は, たとえば GOTTARDI and GALLI (1985) によって引用された分析値によると, 束沸石 (0.706—

0.774), 輝沸石 (0.740—0.812) および剝沸石 (0.734—0.772) のようで, 輝沸石の一部を除いて菱沸石の変化幅の中に含まれることになる。一方, 菱沸石の H_2O 含量変化幅は, これらの種の幅より広い。即ち, framework 内の酸素の総数を12として H_2O の分子数は GOTTARDI and GALLI (1985) によって引用された分析値によれば, 4.6 から 6.6 の間に入り, Si/(Si+Al) 比の大きいものでは小さい傾向がある。上記三沸石について同じ基準で H_2O の分子数を求めると, それぞれ4.3—5.4, 4.1—4.5および3.6—4.1となる。Si/(Si+Al) 比と H_2O の両方では近い数字をもっている菱沸石と束沸石の化学組成を比較すると, 前者は K_2O に富んでいることがわかる。

これらのことを考慮に入れると, 沸石相に属する変成岩を構成する沸石の内, 濁沸石は確実に変成鉱物として取扱い得るとして, より低温側におけるこの沸石の代替物は, 今回の場合はむしろ束沸石あるいは輝沸石である (SEKI et al., 1969)。とすると菱沸石はい

かなる場合に生成されるか、そして変成鉱物としての産出の可能性はあるかどうかということを考え、それをもって今回記載されたものの成因としなければならない。

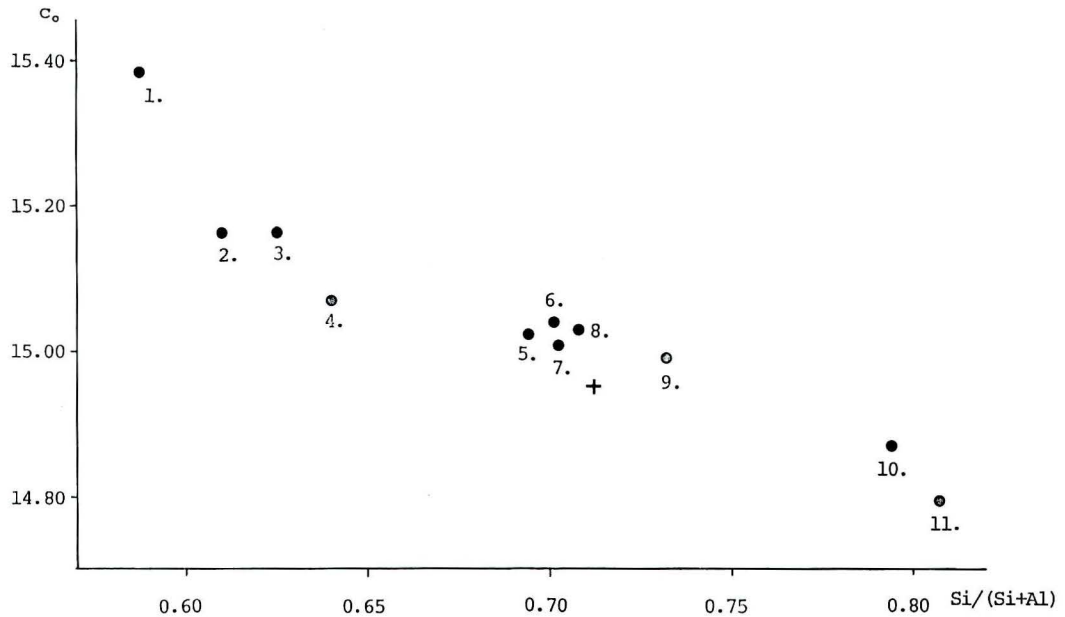
菱沸石は自形結晶として産出することが極めて普通の沸石である。また既にのべたように、類似組成の沸石類に比較して多量の H_2O を含んでいる。この二つの事実と産状とを結び付けると、菱沸石はその生成に当たっては液体の形で H_2O の存在を必要とし、そ

の結晶化の最終段階にいたるまでそれが失われることがなかったのではないかと考えられる。実際多くの菱沸石の産地において、このものは空隙あるいは脈の中で沸石として最終生成物である場合が殆どである。勿論こうしたことは必要条件であって十分条件ではないと思われる。これが、sedimentary chabazite のみについて言えることなのか、あるいは hydrothermal chabazite についても言えるものなのかは明らかでないが、少なくとも今回のような沸石相に属する変成岩の場合には十分起こりうることであろう。

菱沸石は理想化学組成式から見れば濁沸石に二分子の H_2O が加えられたものであるが、実際にはこのような場合の菱沸石は金属イオンの内容の変化、とくにイオン価の総和の減少の他に $Si/(Si+Al)$ 比の増加がなければならない。濁沸石の代替物として、更に低温低圧条件下で生成される沸石として菱沸石よりも束沸石あるいは輝沸石が選ばれるのであれば、それに対してはこのような定量的なことより定性的な現象、例えば K_2O の不足といったことも原因となるかも知れない。またその生成の際 $Si/(Si+Al)$ 比の大きい沸石が生成されるためには、岩石全体として SiO_2 に過剰でなければならない。但し沸石相の場合の SiO_2 の過剰か否かの判定の基準は、例えば造岩鉱物の鉄苦土鉱物の場合の金属イオンと珪素の比 1:1 とは明らかに異なる。今問題にしている濁沸石の場合は $Al:$



第2図 菱沸石脈の顕微鏡写真。玄武岩質の岩石片を切るもの。中央無色部は曹長石。点状する灰色のものは鉄サポナイト。単ニコル。視野幅左右約2mm.



第3図 菱沸石の $Si/(Si+Al)$ 比と c_0 との関係。図の番号は第3表のものと同じ。

Si~1:2であるので、これを一つの目安としている。

一方菱沸石の変成鉱物としての存立については、今まで述べて来た事項に基づく限り否定的である。先にも述べたように、菱沸石の生成に際しては十分な水が液体の形で必要ではないかと考えられ、これが事実とすれば菱沸石は特に沸石相の変成岩中では脈として生成するのが当然であり、そうすれば先ずその溶液に溶解している物質の移動を考えなければならなくなり、変成鉱物として取り扱えなくなるからである。

なお今一つ注目に値する事実言及しておく。それは、菱沸石と共存する沸石はかなり種類が限定され、とくに濁沸石との共存は今回のような脈同士の切れ合い以外には報告が無いことである。これは火山岩の空隙などにおいても同様であって、この説明のためにはいくつかの情報とくに濁沸石の生成条件あるいは生成領域に関するものが必要であるが、これが十分でない現在では、注目は出来ても説明出来ない部分の方が多い。

文 献

- De GENNARO, M. e E. FRANCO 1976 La K-cabasite di alcuni "Tufi del Vesuvio". Rend. Accad. Naz. Lincei, Classe Sci. Fis. Mat. Nat. Ser. 8, 60 : 490-497. 175-192.
- GOTTARDI, G. and E. GALLI 1985 Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin.
- GUDE, A. J., 3rd and R. A. SHEPPARD 1966 Silica-rich chabazite from the Barstow formation, San Bernardino County, Southern California. Amer. Miner., 51 : 909-915.
- 加藤 昭 1987 島根県隠岐郡西ノ島町国賀産沸石類の化学組成。ゼオライト (印刷中)
- 見上敬三 1978 丹沢山地とその前山, 地質. 神奈川県史各論編 4 自然, 116-189.
- PASSAGLIA, E. 1970 The crystal chemistry of chabazites. Amer. Miner., 55 : 1278-1301.
- PASSAGLIA, E. 1978 Lattice-constant variations in cation-exchanged chabazites. In L. B. Sand & F. A. Mumpton (ed.) Natural Zeolites, Pergamon Press, Oxford, 45-52.
- PASSAGLIA, E. and G. VEZZALINI 1985 The crystal chemistry of zeolites in sedimentary deposits of Italy. Contr. Miner. Petro. 90 : 190-198.
- SEKI, Y., Y. OKI, T. MATSUDA, K. MIKAMI and K. OKUMURA 1969 Metamorphism in the Tanzawa Mountains, central Japan (I). Jour. Japanese Ass. Miner. Petro. Econ. Geol., 61 : 1-24.
- SHEPPARD, R. A. and A. J. GUDE, 3rd 1970 Calcic silliceous chabazite from the John Day formation, Grant County, Oregon. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper. 550D : D50-D55.
- TABA, T. and S. MATSUBARA 1977 Levyne from Dôzen (Oki Islands), Japan. Can. Miner., 15 : 536-539.
- (加藤 昭 : 国立科学博物館・平田大二 : 神奈川県立博物館)