

## 《解 説》

## 天然ゼオライトの産状と成因

## (2) 母岩との関係

歌 田 実

東京大学総合研究資料館

## 1. はじめに

前稿<sup>1)</sup>では、ゼオライトの生成が先カンブリア時代まで遡る可能性のあることを、筆者の調査結果とともに紹介した。本稿では、ゼオライトの生成と母岩との関係についてみることにする。地球上には多様な岩石が存在するが、一般には成因によって、火成岩、変成岩、堆積岩に分けられている。火山碎屑岩(凝灰岩)は火成岩と同じ起源を持ち、堆積作用を受けて生成した岩石である。それぞれの岩石は化学組成、鉱物組成、粒度組成などによって更に細分されているが、それらのうちにゼオライトの母岩となるものとならないものがあるのであろうか。また、ゼオライトと母岩とは成因的關係があるのだろうか。

## 2. ゼオライト岩の母岩

ゼオライトを主構成物として、ときにその含有量が90%にも及ぶ岩石を「ゼオライト岩」と呼ぶ。一般にゼオライト岩を構成するゼオライトは数 $\mu$ ~数10 $\mu$ 大で肉眼により識別することができないため、ゼオライト岩が認識されるようになったのはXRDが普及した比較的近年のことである。ゼオライト岩は二次的にゼオライト化を受けて生成したものであり、その原岩の多くは火山碎屑岩(凝灰岩)であるが、ときには堆積岩に分類されるものもある。火山碎屑岩の中でも、特にゼオライト岩となり易いのは、SiO<sub>2</sub>やアルカリに富む流紋岩質~デーサイト質のものである。火山碎屑岩がゼオライトの母岩となり易い理由は、その主構成物である火山ガラスの化学組成がゼオライトと近いこととともに、ゼオライト化に関与する溶液を含む粒間の空隙量が多いことによる。火山岩の中にもガラス質のものがあるが、これに比べて固溶比がはるかに小さいことがゼオライト化を促進していると考えられる。

## 2.1 造山帯のゼオライト岩

ゼオライト岩は天然資源として経済的に重要であ

るため、その分布、鉱物的性質、成因などは詳しく研究されてきた。特に新期造山帯はゼオライト岩の主要分布地域であり、わが国のグリーンタフ地域はその代表例である。グリーンタフ地域は新第三紀の背弧(島弧の大陸側)に形成された海盆であるが、火成活動が活発で、それを埋めた堆積物の約40%が火山碎屑岩やその二次堆積物である。この火山碎屑物を構成する火山ガラスが埋没の過程で温度・圧力の上昇によってゼオライト化したのがゼオライト岩である。この過程は埋没続成作用と呼ばれ、多くの研究結果から、グリーンタフ地域のみでなく、カルパチヤ山脈やエルブール山脈などの古第三紀の造山帯でも同様な埋没続成作用によって広域的にゼオライト岩が生成している。

埋没続成作用はより深部の温度・圧力の高い領域では広域変成作用と呼ばれている。Eskola<sup>2)</sup>は後者の立場から「ゼオライト相」を定義し、Coombs<sup>3)</sup>がニュージーランド南島の三畳紀層中にその実在を示した。その後、わが国の研究者<sup>4~6)</sup>によって、続成作用による、火山ガラスからゼオライトを通過し曹長石に至る変化が明らかにされた。これによって堆積物中に以下のような累帯分布が生じる。

- 第Ⅰ帯：火山ガラス帯(未変質ガラス帯)、
- 第Ⅱ帯：斜プチロル沸石・モルデン沸石帯、
- 第Ⅲ帯：方沸石・輝沸石帯、
- 第Ⅳ帯：濁沸石帯、
- 第Ⅴ帯：曹長石帯

この分帯は主として流紋岩質からデーサイト質火山碎屑岩中の場合であり、地域により差があることも明らかにされている。SiO<sub>2</sub>のより乏しい安山岩質から玄武岩質の場合はゼオライトの代わりに粘土鉱物が多く産出し、2,3のCa-ゼオライトも出現するが、分帯は大きくは異なる。造山帯では深部のみならず浅部まで花崗岩や閃緑岩類などが貫入し、その周囲に熱的影響を及ぼす。この熱変成作用によ

って局地的に濁沸石などのゼオライトが生成するが、産状は続成作用の場合と異ならない<sup>7)</sup>。しかし、熱変成作用によって生成するゼオライト岩の場合には母岩は流紋岩質から玄武岩質まで岩質を選ばない。

熱水変質作用も造山帯に広く卓越し、種々のゼオライトを生成するが、一般的には局所的であり、主として後述の美晶ゼオライトを生成する。しかし、グリーンタフ地域には海底熱水変質作用によって生成したゼオライト岩の例がある。黒鉱鉱床は海底で生成したCu, Pb, Znの硫化物鉱石を主とする熱水性鉱床であるが、その周囲には方沸石帯やモルデン沸石帯が分布し、熱水が周囲の火山砕屑岩類と反応してゼオライトを生成したものと考えられている<sup>8)</sup>。ゼオライトの産状は埋没続成作用の場合と大差ないが、結晶のサイズはやや大きい。

わが国の主要なゼオライト鉱床である秋田県板戸、宮城県板嵐、川原子、山形県板谷、福島県飯坂などの母岩は細粒の火山砕屑岩様に見えるが、正確には殆ど火山ガラスのみでできている堆積岩(泥岩)である。また、ゼオライトの産状は埋没続成作用に似ているが、地質学的な証拠からはゼオライト化の進む埋没深度に達したとは考え難い。この謎は、これらのゼオライト岩がいずれも火山フロントの近辺にできたカルデラ湖の堆積物であることによって解かれた。すなわち、カルデラ湖に運び込まれた細粒火山ガラスはカルデラ周囲に分布していた流紋岩質～デーサイト質火山砕屑物を起源とし、運搬堆積の途中で粗粒の鉱物がふるい落とされたものである。また、カルデラの高い温度勾配は、埋没深度の小さいところでも火山ガラスのゼオライト化を進めるに十分な熱を供給したのであろう。筆者はこれをカルデラ型沸石化作用と呼んでいる<sup>9)</sup>。

## 2.2 大陸内部のゼオライト岩

ゼオライト岩は、造山帯のみならず、大陸内部にも広く分布が知られている。特に、北米西部はアメリカ合衆国地質調査所の研究者を中心に全域的に調査が進められ、多数のゼオライト鉱床が開発されている<sup>10)</sup>。ゼオライト岩はアルカリ塩湖成の泥岩層中には含まれている火山砕屑岩がゼオライト化したもので、大部分は流紋岩質～デーサイト質である。

アルカリ塩湖型続成作用の場合には、ゼオライト化は温度条件よりも溶液の塩分濃度やアルカリ度によって規制され、水平方向に次のような累帯分布がみられる。

### I 未変質ガラス帯

### II 沸石帯

#### (III 方沸石帯)

### IV カリ長石帯

第II帯の沸石帯には、フィリップ沸石、菱沸石、斜ブチロル沸石、エリオン沸石、フェリル沸石、モルデン沸石などが含まれ、地域によりゼオライトの種類が異なっている。

同じ成因のものは、南米パタゴニア、トルコから中央アジア、北アフリカ、東アフリカなど大陸内部の広い地域に分布し、この中には、東アフリカの場合のようにアルカリ岩質火山砕屑岩を母岩とするものも含まれている<sup>11)</sup>。

## 2.3 その他のゼオライト岩

ハワイのオアフ島の第四紀降下火山灰層が、殆ど地表条件下でゼオライト化していることが報告されている<sup>12)</sup>。また、イタリア半島南部でもいくつかの第四紀軽石流堆積物がゼオライト化し、石材などとして利用されている<sup>13)</sup>。わが国の場合には同時代の流紋岩質～デーサイト質の火山灰や軽石流堆積物は地表条件下では未変質であるか、ハロイサイトやアロフェン、イモゴライトなどの粘土鉱物が生成しており、ゼオライト化はみられない。この違いはゼオライト岩となったハワイやイタリアの火山砕屑岩類がアルカリ岩質であるためと考えられる。このように、ゼオライト岩の母岩はふつう流紋岩質からデーサイト質の火山砕屑岩またはそれに準じるものであるが、アルカリ岩質のものは特に母岩となり易いと結論される。

## 3. 美晶ゼオライトの母岩

ゼオライト岩を構成するゼオライトは細粒のため、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡の助けを借りずに結晶の形態を見ることはできない。これに対し、天然には肉眼やルーペで識別できる大きさ、ときには数10 cm大のゼオライト結晶が産出する。このように結晶が大きく、形の美しい「美晶ゼオライト」は、産状や成因もゼオライト岩とは異なっている。

美晶ゼオライトは鉱物学者によっても長く研究対象にされてきたが、主として好事家によって収集され珍重されてきた。そのため、文献上に現れることが少なく、産状や成因の全体像がつかみ難かった。近年、Gottardi and Galli “Natural Zeolites”, Springer-Verlag, Berlin, 1985 および Tschernich, R. W. “Zeolites of the World”, Geoscience Press, Phoenix, 1992 が出版され、この点で大変

助けとなった。特に後者はアマチュアの情報が多く、結晶の状態や大きさについても記されている。

### 3.1 美晶ゼオライトの種類と産出頻度

ゼオライトの種類は現在約 40 種知られているが、斜プチロル沸石（輝沸石のバラエティとする考えもある）を除くと、全ての種類のゼオライトが美晶ゼオライトとして産出する。斜プチロル沸石は殆どゼオライト岩として産出し、美晶ゼオライトは福島県・新潟県県境の車峠の一例に過ぎない<sup>14)</sup>。

Tschernich (1992) を基に、美晶ゼオライトの産出頻度を分類したものを表 1 に示す。

表 1 美晶ゼオライトの産出頻度

- A 特に多産する美晶ゼオライト  
 analcime, chabazite, heulandite, laumontite, mordenite, natrolite, phillipsite, stilbite-stellerite, thomsonite
- B 多産する美晶ゼオライト  
 epistilbite, erionite, ferrierite, garronite, gismondine, gmelinite, harmotome, levyne, mesolite, offretite, cawlesite, pollucite, scolecite
- C 稀に産する美晶ゼオライト  
 brewsterite, dachardite, edingtonite, faujasite, wairakite, yugawaralite
- D 特に稀に産する美晶ゼオライト  
 amicitte, bikitite, boggsite, gobbinsite, goosecreekite, mazzite, merlinite, montesommaite, poulingite, paranatrolite

### 3.2 美晶方沸石の母岩

美晶ゼオライトは、種類により母岩がそれぞれ異なる可能性があるが、ここでは方沸石 ( $\text{Na}_2$ ) $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を例に母岩との関係を見る。その理由は、方沸石は最も普遍的に産出するゼオライトの一つで、成因もいろいろあり、ゼオライト岩としても産するため比較が可能なることによる。Tschernich (1992) は世界の 394 産地からの美晶方沸石を記載している。この中、母岩の種類が記されているのは 259 カ所で、これを整理したのが表 2 である。この結果、美晶方沸石の母岩は 87% が火成岩であり、ゼオライト岩の母岩である火山砕屑岩は 5% に過ぎない。また、火成岩のうちでも、 $\text{SiO}_2$  やアルカリの少ない苦鉄質岩が全体の 62% を占め、珪長質岩は流紋岩と同じ化学組成を持つ花崗岩を母岩とするものが 1 例あるに過ぎないことは、ゼオライト岩の場合とは大きく異なっている。このように美晶ゼオライトとゼオライト岩の母岩が大きく異なっていることは、両者の成因に違いがあることを示唆するものであろう。

表 2 美晶方沸石の産出頻度  
 (Tschernich, 1992 にもとづく)

I. 火成岩	
a. 苦鉄質岩	
玄武岩:	148 (内アルカリ岩質 23)
ドレライト:	9 (内アルカリ岩質 4)
ハンレイ岩:	4
b. 中性質岩	
安山岩:	11
閃緑岩 (ダイアベースを含む):	11
c. 珪長質岩	
花崗岩:	1
d. アルカリ岩:	
	25
e. 岩質不明:	
	15
II. 火山砕屑岩:	13 (内アルカリ岩質 4)
III. 変成岩:	15
IV. 堆積岩:	6

美晶方沸石の母岩として最も産出頻度の高い苦鉄質岩の内訳を見ると、噴出岩である玄武岩溶岩が圧倒的に多い。これは玄武岩溶岩にはガスの抜けた気孔や枕状溶岩や角礫などの空隙が多く、美晶ゼオライトの生成する良い場を提供するためと考えられる。変成岩を母岩とする美晶方沸石も約 6% あり、その多くは割れ目や接触帯に生成している。堆積岩を母岩とする美晶方沸石は 2% と少ないが、石灰岩中生成したものや、貝化石を交代したものなど特異な産状のものがある。

このようにみえてくると、美晶方沸石の場合は母岩との成因的關係は殆どなさそうに見える。しかし、火成岩と火山砕屑岩について、アルカリ岩質またはそれを示唆するもの (例えばかんらん石玄武岩など) は 58 産地あり、22% に達する。この高い産出頻度はゼオライト岩の場合と同様に一般にゼオライトがアルカリ岩中に多産することを示す。しかし、方沸石の場合には、もう一つの成因的關係も検討しなければならない。すなわち、方沸石はアルカリ岩中にしばしば自形結晶として産出し、それがマグマから直接晶出した斑晶であるとする一次生成説と、ネフェリン (霞石) やリュウサイト (白榴石) として晶出した斑晶が方沸石により交代されたとする二次生成説が古来から対立してきた。前者の立場からはアルカリ岩がしばしば「方沸石玄武岩」と記載されているが、現状では両説とも決定的証拠を欠いている<sup>15, 16)</sup>。

### 3.3 美晶ワイラケ沸石の母岩

ワイラケ沸石 ( $\text{Ca}$ ) $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は方沸石と  $\text{Ca} \rightleftharpoons 2\text{Na}$  の置換による固溶体をつくっている。ほとんどの美晶ワイラケ沸石は日本、ニュージーラン

ド、アメリカ合衆国、アイスランドなどの活地熱地帯または新生代の熱水変質帯から産出している。カムチャッカ半島とアルゼンチンから各1例の産出が報告されているが、前者も活地熱地帯からのものである。現在のところ筆者の未公表資料を加えても知られている産地は30程度であり、方沸石に比べると稀産鉱物と言える。これは、合成実験の結果<sup>17)</sup>からも明かのようにワイラケ沸石の安定領域が高温・低圧領域にあり、成因も殆ど熱水変質作用に限られるためである。

さて、美晶ワイラケ沸石の母岩はほとんどが火山岩または火山砕屑岩、火山砂岩などで火成活動との強い成因的關係を示唆している。岩質は玄武岩質から流紋岩まで広い領域に及んでいるが、方沸石の場合と異なり、アルカリ岩を母岩とするものは知られていない。

### 3.4 その他の美晶ゼオライトの母岩

2, 3の稀産ゼオライトを除くと、ゼオライトと母岩の關係は次のようにまとめることができる。

(1) 一般に、方沸石の場合と同様に美晶ゼオライトは特定の母岩にのみ生成することはないが、火成岩、特に玄武岩を母岩とするものが多い。熱水脈として産するものは、母岩の種類と殆ど無關係である。

(2) ゼオライトの種類や化学組成と母岩の化学組成とは無關係のものが多い。

(3) 美晶ゼオライトを産する母岩には一次的または二次的に生成した大きな空隙がある。

(4) 同一の空隙の中に数種類のゼオライトが生成することが多い。

稀産のものの中には amicite や boggsite のようにアルカリ岩からのみ報告されているものや、bickitite のようにペグマタイト脈中に産するものなど成因が特殊なものもある。

### 4. 堆積岩の割れ目を埋めて産するゼオライト

これまで見てきたようにゼオライト岩の場合にも、美晶ゼオライトの場合にも、熱水脈を除くと、火山ガラスを含まない砕屑性堆積岩中にゼオライトが生成していることは極めて稀であった。筆者は最近、砕屑性堆積岩中にも広くゼオライトが生成している例を見いだしたので<sup>18)</sup>、以下にその概略を述べる。

南部フォッサマグナ地域(図1)には、6,000～10,000mに及ぶ新第三系の地層が分布している。この下位を占める玄武岩類には種々のゼオライトが生成していることが知られていたが<sup>19～21)</sup>、新第三系

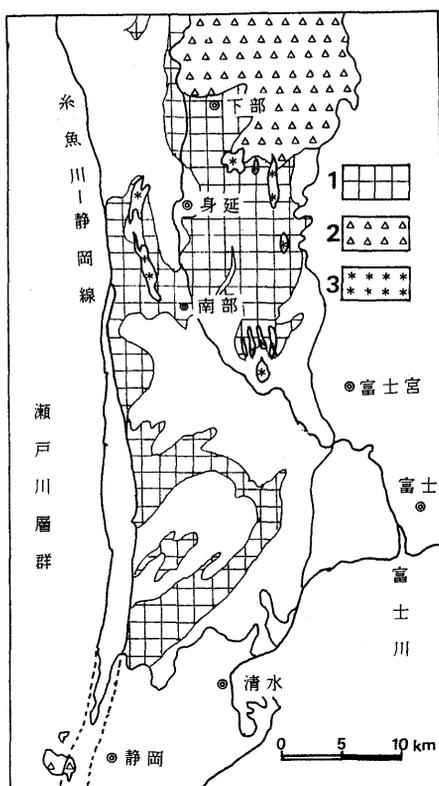


図1 南部フォッサマグナ地域のゼオライト分布域

- 1 堆積岩中のゼオライト生成域
- 2 火成岩中のゼオライト生成域
- 3 貫入岩体

の大部分を構成する砕屑性堆積岩からはゼオライト産出の報告はなかった。今回見いだされたゼオライトの産状は、(1)断層近傍のフラクチャーを埋めたもの、(2)連続性の乏しい細脈、(3)層理に平行または斜交する割れ目を充填、(4)礫や砂粒とマトリックスの隙間を埋めたものなどである。この産状はゼオライト岩と美晶ゼオライトの産状に漸移するものであり、結晶のサイズも両者の中間である。これまで見いだされたゼオライトの種類は濁沸石とステレ沸石-束沸石が最も多く、方沸石がこれに次ぎ、菱沸石とモルデン沸石が稀ではあるが産出する。ゼオライトは単独種で産出することが多いが、スメクタイトか方解石を伴っていることもある。ゼオライトの生成は砕屑岩堆積岩の種類(粒度により、礫岩、砂岩、シルト岩、泥岩などに分けられる)による差異は全くなく、(1)濁沸石帯→(2)濁沸石+ステレ沸石-束沸石→(3)ステレ沸石-束沸石の累帯分布

がみられる。

濁沸石には熱水脈状のものもあるが、上記の産状のものはいずれも堆積物が固結後、褶曲または断層運動、地表付近での応力解放に伴って生じた節理の隙間を埋めており、“epigenetic stage”の生成と考えられる。筆者のこれまでの観察では、一般に同様な産状で生成する鉱物は方解石や粘土鉱物が多く、ゼオライトの例はなかった。成因に関しては現在検討中であるが、地表水の浸透や地下深部からの熱水上昇の証拠も乏しく、筆者はこの地域の特殊な地質学的条件、すなわち、急激な沈降と上昇及び横圧によって堆積物中から絞り出された地層水が関与したものであろうと考えている。

## 5. 結 び

ゼオライトと母岩の関係は成因により違っているであろう。すなわち、熱水変質作用のように固溶比の小さい条件下では、両者の成因的關係は殆ど認められない。しかし、埋没続成作用～低度広域変成作用や熱変成作用のように固溶比の大きな条件下では、生成するゼオライトと母岩との間に成因的關係がありそうに見える。アルカリ岩質岩石とゼオライトの關係は常に強く、特に稀産のゼオライトには顕著なものがみられる。

## 参 考 文 献

- 1) 歌田 実, *ゼオライト*, **11**, 91-93 (1994).
- 2) Eskola, P., *Geol. Foren, Stochorm Forh.*, **51**,

- 157-172 (1929).
- 3) Coombs, D. S., *Trans. Roy. Soc. New Zealand*, **82**, 65-109 (1954).
- 4) 吉村尚久, *地質雑*, **67**, 573-583 (1961).
- 5) Utada, M., *Sci. Paper Gen. Educ., Univ. Tokyo*, **15**, 173-216 (1965).
- 6) Utada, M., *Sci. Paper Gen. Educ., Univ. Tokyo*, **20**, 191-262 (1970).
- 7) Utada, M., *Sci. Paper Gen. Educ., Univ. Tokyo*, **23**, 167-216 (1973).
- 8) Utada, M., “Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolite”, *Akad. Kaido, Budapest*, 39-48 (1988).
- 9) Utada, M., Ito, T., “Sedimentary facies in the active plate margin”, *Terra Sci. Pub. Co., Tokyo*, 605-615 (1989).
- 10) Sheppard, R. A., *Advance Chem. Sev.*, **101**, 279-310 (1971).
- 11) Hay, R. A., *Geol. Soc. Amer., Spec. Paper*, **85**, 1-130 (1966).
- 12) Hay, R. A. and Iijima, A., *Geol. Soc. Amer. Mem.*, **116**, 331-376 (1968)
- 13) Gottardi, G. and Obradovic, J., *Fortschr. Mner.*, **56**, 316-366 (1978).
- 14) Koyama, K. and Takeuchi, Y., *Z. Krist.*, **145**, 216-239 (1976).
- 15) Luhr, J. F. and Kyser, T. K., *Amer. Miner.*, **74**, 216 (1989).
- 16) Pearce, T. H., *Amer. Miner.*, **78**, 229 (1993).
- 17) Liou, J. G., *Amer. Miner.*, **56**, 507-531 (1971).
- 18) 歌田 実・朴 介龍, 三鉱学会講演要旨集(早稲田), 67 (1977).
- 19) 島津光夫・上村康夫・関根一昭・山田 守, *地質論*, **13**, 313-327 (1976).
- 20) 杉山 明, *地質雑*, **77**, 497-505 (1971).
- 21) 中川晶治・長沢敬之助, *静大地球科学研報*, **7**, 51-59 (1982).

## Occurrence and Genesis of Natural Zeolites (2) Relationship between Zeolite and Host Rock

Minoru UTADA

University Museum, University of Tokyo

The relationship between zeolites and host rocks seems to be different, according to genesis of zeolites. The host rock of “zeolitic rocks” which are mainly formed by diagenesis and contact metamorphism is restricted to rhyolitic to dacitic volcanoclastic rocks and related ones. While, the host rock of large-crystalline zeolites which are mostly formed hydrothermally is various-igneous, volcanoclastic, metamorphic and sedimentary rocks. The most common one is basalt flows which contain a large amount of amygdals and cavities within pillows, breccias and matrix. Alkalic rocks seem to be the favourable host rock for some zeolites such as analcime.

Recently, zeolites occurring in clastic sediments were found in Neogene formations of the Fossa Magna Region, central Japan. Zeolites mainly occur as filling in faults, fractures and joints, and sometimes as veinlets.