

## 《解説》

## ニュージーランドのゼオライト

オークランド大学地質学教室

鮫島輝彦

## 1. ゼオライトとニュージーランド

ZMS-5を用いた世界初の天然ガスからのガソリン合成工場の目覚ましい実績は先に本誌に紹介<sup>1)</sup>されましたが、ニュージーランドはまた天然ゼオライトの産地としても有名なところで、特にCoombs教授が1959年に提唱した埋没変成岩の沸石相(Zeolite Facies)は世界の岩石学者をこの国の模式地の見学に呼び集める程の反響がありました。

ニュージーランドはオーストラリアの東2000kmにあり、トンガケルマデック弧状列島の南端の島国です。南北両島を合わせて日本の72%ほどの大きさですが、人口は僅か320万人、静岡県よりも少ないという小国です。日本と同じ活動的な島弧なので火山や地震も多く、火山岩の変質に伴う天然ゼオライト結晶の産地が至る所にあり、古くから記載がされています。1913年のMorganとBartrumの鉱物産地表<sup>2)</sup>には8種14産地のゼオライトが載っていますが、1927年のMorganの表<sup>3)</sup>には9種33産地に増えています。後にアメリカの鉱物学会長にもなったニュージーランド生まれのB. Masonが、戦後まだ母国にいた時にはあちこちのゼオライトの記載をしました。

ゼオライト結晶は南島南東部の主要都市ダニディンの周辺の中新統アルカリ火山岩中、南島中部の主要都市クライストチャーチ東方のバンクス半島の中新統火山岩中、北島東海岸のベア島(レッド島)の白亜紀火砕岩中、北東部のコロマンデル半島の中新統火山岩中、北部のノースランド半島のタンガフア火山岩と呼ばれる始新統のオフィオライト中などに数多くの産地があります(図1参照)。

ゼオライトを主な構成鉱物とする沸石岩も全国的に産出が知られており、クリノプティロライト・モルデナイト・アナルサイム以外に、ヒューランダイト・ローモンタイト・チャバツァイト・エリオナイトを主要鉱物とする沸石岩も見出だされています。

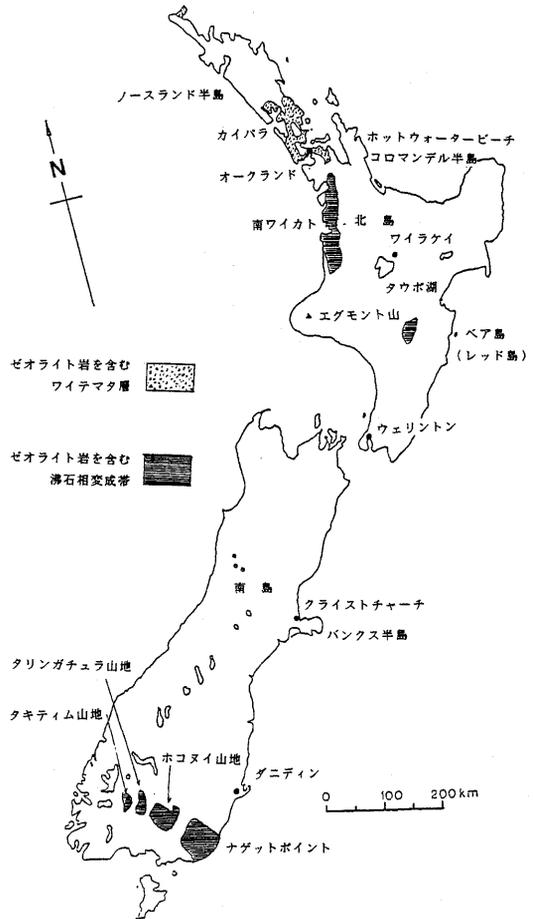


図1 ニュージーランドのゼオライト、ゼオライト岩の産地

## 2. Coombsによるゼオライト岩の発見

オタゴ大学のある南島のダニディンの町は中新統のアルカリ火山岩上に発達しているため、あちこちの石採り場でゼオライトの結晶が採集されます。ですからこの大学や地質調査所の人達が古くからゼオライトに興味を示したのは至極当然のことでした。1925年から1957年までオタゴ大学地質学教室の教

授だったW. N. Bensonが、1942年にトムソナイトに一致はしないがトムソナイト族の沸石として記載したワイホラ湖岸産のもの<sup>4)</sup>は最近Nawazによりゴナルダイトとされました<sup>5)</sup>。

Bensonの若い同僚として赴任してきたニュージーランド生まれのF. J. Turnerは、後にカリフォルニア大学教授になってMetamorphic Petrologyという教科書<sup>6)</sup>をあらわして著名な岩石学者になった人ですが、この2人しか先生のいなかった教室に、ダニエディン生まれのD. S. Coombs (ダグラス クームス, 図2)が学生となりました。Turnerは1946年にカリフォルニア大学に転任し、その後、地質調査所からダニエディン生まれのC. O. Huttonが来ました。彼はオタゴ大学をでてから、イギリスのケンブリッジ大学でTilley教授の指導で、オタゴ片岩の研究を続け学位を取った優れた岩石学者で、Coombsに大きな影響を与えましたが、僅か1年でカリフォルニアのスタンフォード大学に移り、やがてその鉱物学の教授になりました。

Coombsに修論として与えられたタリンガチュラ山地の三畳紀層の研究は層序や堆積物の解析を狙いとしたもので、その成果はその地域の地質についてと題する1950年の初論文<sup>7)</sup>となりました。彼は凝灰岩層がローモンタイトを主とする岩相に変わっていることを発見し、新しいタイプのゼオライト岩として報告しました。以前に知られていたのは1926年TyrrellとPeacockが報告したゼオライトを含む

アイスランドのパラゴナイト<sup>8)</sup>、1928年のBradleyによるアメリカ西部のGreen River Formation中のアナルサイト岩とクリノプチロライト岩で<sup>9), 10)</sup>、ローモンタイト岩はまだ知られていませんでした。

CoombsはHuttonと同じくケンブリッジ大学のTilley教授の下で博士課程の研究をする事になり、そこでは鉱物学的手法を駆使してタリンガチュラのゼオライトを含む岩石の変成作用を研究し、1954年ニュージーランド南島南部の三畳紀堆積物の変質についての論文<sup>11)</sup>をまとめました。ローモンタイト岩のほかにアナルサイトとヒューランダイトを含む岩相が広範囲に生成しており、これらのゼオライト岩は数千メートルの厚さに堆積した地層の下部の温度が上昇する為(地下千メートルにつき30°位が普通)火山ガラスや粘土鉱物がゼオライトに再結晶する「埋没変成作用」によって生成すると考えました。

ニュージーランドは1958年世界で初めて湿潤蒸気を使った地熱発電に成功しました。第二次世界大戦の戦時亡命者としてチェコスロバキアからニュージーランドにきていたA. Steinerは、地質調査所でこのワイラケイ地熱地帯のボーリングコアの鉱物組成を調べているうちにアナルサイトに似ているがCaを主とするゼオライトを発見し、そのX線による研究をCoombsにたのみました。これが1955年に発表されたワイラケイト<sup>12)~14)</sup>で、この300°Cの高温まで安定な新Caゼオライトが地熱地帯から発見された事は、沸石相の概念の確立の為に誠に時期を得た幸運なものでした。

### 3. Coombsらによる沸石相の提案

Coombsは師に恵まれたばかりか、又優れた学友にも恵まれていました。やはり南島生まれのW. S. Fyfeはオタゴ大学で一緒に化学と地質を学び、修士と博士の学位は化学で取りました。彼は鉱物生成の化学平衡や鉱物結晶の化学結合に興味を持ち、天然のゼオライトや変成鉱物の高温高压下での安定領域を決定する多くの実験を行い、Coombsの沸石相の概念の確立に協力しました。

鉱物相は1920年にP. Eskolaによって提案<sup>15)</sup>された後にJ. B. Thompsonによって理論的根拠が与えられた<sup>16)</sup>もので、CoombsとFyfeらは1959年に、これにあらたに沸石相を付加する提案<sup>17)</sup>をしました。従来もっとも低温とされていた緑色片岩相よりさらに低温の鉱物相として、石英-アナルサイト、石英-ヒューランダイト、石英-ローモンタイトの鉱物



図2 ダグラス クームス教授  
沸石相など埋没変成作用の研究で1962年度  
アメリカ鉱物学会賞を受賞した時の写真

組み合わせで特徴づけられる沸石相を置くというものです。

タリンガチュラ山地の沸石相の解析はそれが、アナルサイム+ヒューランダイト(又はスティルバイト)+石英+スメクタイト(又は緑泥石)の鉱物組合せを標準とする上帯と、ローモンタイト+アルバイト+石英+緑泥石(又はスメクタイト)の組合せを標準とする下帯に2分される事が判りました。

Fyfe はこれらの鉱物の高温高圧下の安定関係を実験によって検証しましたが、長時間の実験でもなかなか平衡に達しないための確かな相図を提出することは出来ず、おおよその傾向を示すことが出来た<sup>17)</sup>にすぎません。

沸石相の提案後間もなく、E. ZenによってCO<sub>2</sub>圧が高い場合には、炭酸塩鉱物が生成してCa沸石は生じないので、沸石相が低温の唯一の鉱物相ではない事が指摘されました<sup>18)</sup>。しかし日本・アメリカ・カナダなどで相次いで沸石相の存在が確認され、埋没変成を特徴づける一鉱物相として認知される事となりました。

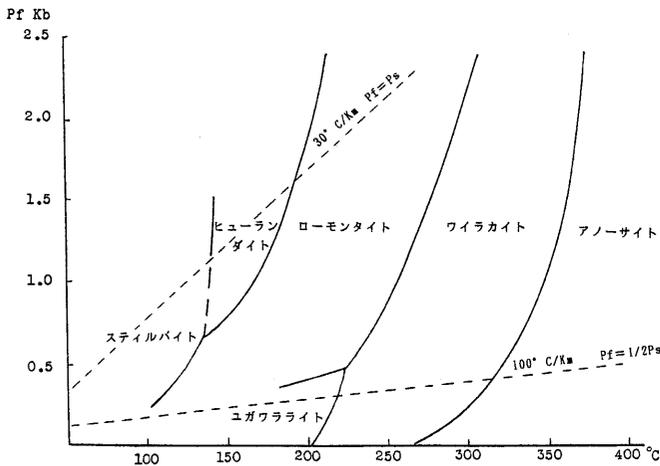


図3 Caゼオライトの安定域  
Liou 他(文献 24)の図を改変

表1 Caゼオライトの化学組成式

スティルバイト	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
ヒューランダイト	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ユガワラライト	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ローモンタイト	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ワイラカイト	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(アノーサイト)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

4. Liou らの実験結果とユガワラライト

スタンフォードのLiou らの実験結果<sup>19)~23)</sup>に基づく最近のLiou ら<sup>24)</sup>の含水CaAl 珪酸塩の安定関係図(図3, 表1)は、流体圧と温度に対し、石英と流体相を伴う場合の各鉱物の安定域を示したもので、スティルバイト、ユガワラライトおよびアノーサイトの安定域も一部示されています。

図3に示した30°C/km, Pf=Psの勾配は、地下昇温率が1000m当たり30°Cで液相の圧が固相の圧に等しい場合で、埋没変成のような条件にあたり、また100°C/km, Pf=1/2Ps勾配は1000m当たり100°Cの昇温率で液相圧が固相圧の半分である時で、断裂系を含む地熱地帯の条件に対応させてあり、地下の条件は大略この二つの勾配の間の扇形に入ります。

図3によれば埋没変成帯では深度の増大と共にスティルバイト、ヒューランダイト、ローモンタイトが石英と共存して安定な領域を通る事となり、又地熱地帯ではスティルバイト、ローモンタイトまたはユガワラライト、そしてワイラカイト、アノーサイトが安定な領域を通る事になります。もちろんこの系はアナルサイムやアルバイト、あるいはアデュラ

リアなどのNaやKを含む鉱物は扱っていないので、沸石相に特徴的な変成鉱物のすべてを示すものではありません。

ユガワラライトは桜井・林<sup>25)</sup>によって1952年に神奈川県湯河原温泉から記載されたゼオライトですが、以来40年近くになるのに世界で10箇所程しか産地が知られていない稀産鉱物です。産地のほとんどは地熱地帯からのもので、これは図3の安定域が220°C以下で0.5Kb以下である事からも頷かれます。ところが丹沢山地の変成帯から、Seki らにより<sup>26)</sup>、又タリンガチュラ山地の西隣りのタキティム山地の沸石相からもHoughton により産出が報告<sup>27)</sup>されています。

丹沢山地ではローモンタイト-石英帯の高温部にワイラカイトとユガワラライトが広く産するので、普通の埋没変成とは全く異なる、地熱地帯に類似の高温低圧の条件があったものと考えられます。ニュージーランドのタキティム山地産のものはこれとは異なり、粗粒玄武岩の空隙にヒューランダイトと共生して産するので、後火山作用の地熱帯の低圧下で

生じたものが後の埋没変成による圧の上昇時のメタステーブル領域を通過して残存したものではないかと考えられます。

### 5. ニュージーランドの沸石相のゼオライト岩

南島南部のタキティム・タリンガチュラ・ホコヌイ山地から東のナゲットポイントの海岸までに分布する、ホコヌイ相の三畳系を主とする堆積相は、沸石相の埋没変成を受けており、多くのローモンタイト岩とヒューランダイト岩を含んでいます。また同じホコヌイ相の三畳系を主とする地層が、北島の西海岸南ワイカト地区に分布しており、ここでも沸石相の埋没変成を受けてゼオライト岩を生じて<sup>28)</sup>います(図1)。

これらの地層の中には厚さ1~3mで、ゼオライトを70%以上含み、10 kmも追跡できる変質凝灰岩層があり、ゼオライト50%程度のものなら厚さ10 m以上で数10 kmも続く岩層も見出されています。これらはローモンタイト岩が主で、ヒューランダイト岩は一般に薄く厚さ1 m以下のものが無数に見られます(図4, 表2, 1と2)。

ローモンタイトは10員環の歪んだ4.6×6.3 Åの開口径と0.34 cc/ccの空隙率を持つが、空気中での自然乾燥により一部脱水して粉末となり(レオンハルダイト化)、300°Cの加熱で構造に一部変化が起こり<sup>29)</sup>、165, 300, 465°Cの3段階の脱水<sup>30)</sup>をするなどの変わった性質を示します。従来利用されている天然ゼオライトとは異なる応用分野が開けるかもし

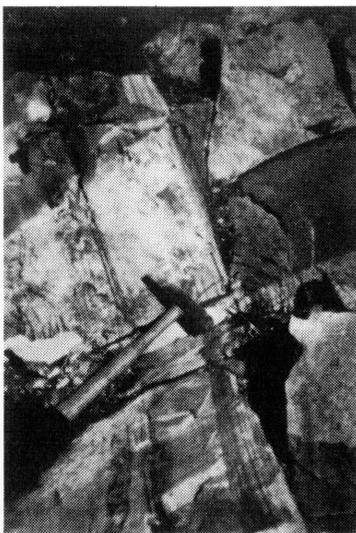


図4 ホコヌイ山地のローモンタイト岩の露頭

表2 ニュージーランドのゼオライト岩の化学組成

	1.	2.	3.	4.	5.
SiO <sub>2</sub>	60.90	62.91	61.77	51.50	55.77
TiO <sub>2</sub>	.21	.37	.41		.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.31	13.85	13.26	18.21	16.82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.81	1.01	.59	.56	.19
FeO	.55	2.28			.14
MnO	.03	.08			
MgO	.28	1.42	.51	1.10	1.51
CaO	5.45	2.74	.89	.55	1.13
SrO		.45	.03		.01
BaO	.00	.34	.10		.10
Na <sub>2</sub> O	.42	1.24	4.19	6.12	4.77
K <sub>2</sub> O	2.54	2.71	4.04	3.46	3.61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.05	.12			
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	8.22	7.80	14.78	10.60	15.64
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	2.70	2.81		7.44	
Total	99.83	100.13	100.57	99.53	99.90

1. ローモンタイト岩 8791 タリンガチュラ 文献11)
2. ヒューランダイト岩 8776 タリンガチュラ 文献11) SrOはスペクトル分析の結果から計算しCaOから差し引いた。
3. クリノプティロライト岩 ワイテマタ層 ノースケープ 文献33)
4. チャバツァイト岩 ワイテマタ層 タカプナ, オークランド 文献33)
5. エリオナイト岩 ワイテマタ層 カイバラ 文献33)

れませんが現在の所経済価値はありません。ニュージーランドの沸石相のヒューランダイトはBolesに依って研究され<sup>31)</sup>、250°Cの加熱で構造に小変化が起き、450°C、15時間の加熱で構造が崩壊してしまうか一部壊れる、H型とI型で、700°Cの加熱に耐えるC型(クリノプティロライト)ではなく、加熱脱水の必要な用途にはあまり向いているとは言えません。Coombsは30年前の1959年にニュージーランドのゼオライト岩の利用について書き<sup>32)</sup>、天然ガスの乾燥、酸素・窒素の分離濃縮などへの応用を指示しており、銅を置換したゼオライトの農薬としての利用にも言及しています。

### 6. 中新統のゼオライト岩

人口80万人のニュージーランド最大の都市オークランドは北島の北部にあります。ワイテマタ湾に天然の良港を持ち、また市の南部のマスカウ湾に面する国際空港はこの国の玄関口で、日本からの航空路もすべてここに到着します。ワイテマタ湾の海岸に

は白い砂岩・泥岩の互層が見られますがこれが中新統のワイテマタ層で、北方に広い分布を持ち、稀に含まれている凝灰岩層はすべてゼオライト岩になっています<sup>33)</sup>。

市の北部のタカブナ海岸には厚さ僅か5 cm ですが、80%くらいものチャバツァイトを含む凝灰岩が露出しています。又、オークランドの凡そ100 kmほど北のカイパラ湾のワイテマタ層にはエリオナイトを主とする厚さ1 mほどの凝灰岩層があり、平均70%、5 cm位の厚さの濃集部には90%のエリオナイトを含んでいます(図5)。また2.30 cmの厚さの凝灰岩でチャバツァイトを主とするもの、クリノプティロライトを主とするものもあり(表2の3, 4, 5)、貝化石がクリノプティロライトに置換られたものも見つかりました<sup>34)</sup>。



図5 カイパラのエリオナイト岩の露頭

ワイテマタ層は数百メートルの埋没条件にあったと考えられますが、凝灰岩のゼオライト化は、アルカリ性の温泉に浸っていたために起こったもので、Caに乏しくNa, Kに富んだアナルサイム・クリノプティロライト・チャバツァイト・エリオナイトが生成しています。

ワイテマタ層の分布域には現在も数箇所に温泉があり、カイパラ湾の南端のパラカイ温泉は50°C, pH 8.6のアルカリ性泉です。アナルサイム・クリノプティロライト・チャバツァイト・エリオナイトの組み合わせのゼオライト岩はアメリカ西部やアフリカ東部の更新世の高アルカリ性塩湖堆積物中の凝灰岩に知られています。ワイテマタ層は海成層でこれら塩湖堆積物とは全く異なる環境ですが、堆積後に高アルカリ性の温泉に浸って100°C内外の温度での変成を受けたものと考えられます。

これらゼオライトのSiと(Al+Fe<sup>+3</sup>)の置換は

生成環境を反映しています。図6, 7, 8に示すヒューランドイトークリノプティロライト系, チャバツァイト系, エリオナイトーオフレタイト系の, O=72にとった時のユニットセル中のSiと(Al+Fe<sup>+3</sup>)の個数の関係を見ると、どのゼオライトもワイテマタ層のものは湖成層のものよりSiが少なく(Al+Fe<sup>+3</sup>)が多く、塩基性火成岩に産するものの中で最

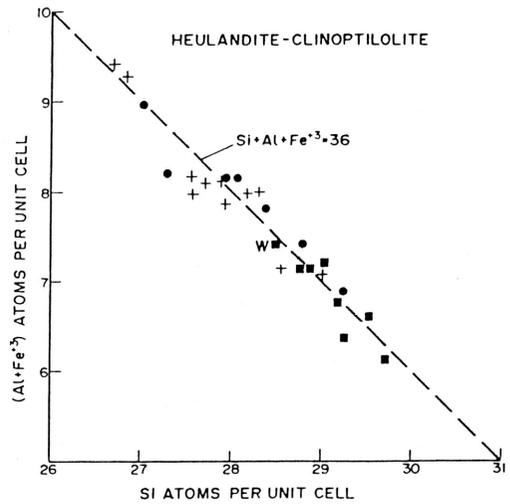


図6 ヒューランドイトークリノプティロライト系の天然ゼオライトのSi:(Al+Fe<sup>+3</sup>) + 塩基性火山岩, ●ホコスイ相の沸石相変成岩, ■堆積岩をそれぞれ母岩とするもの

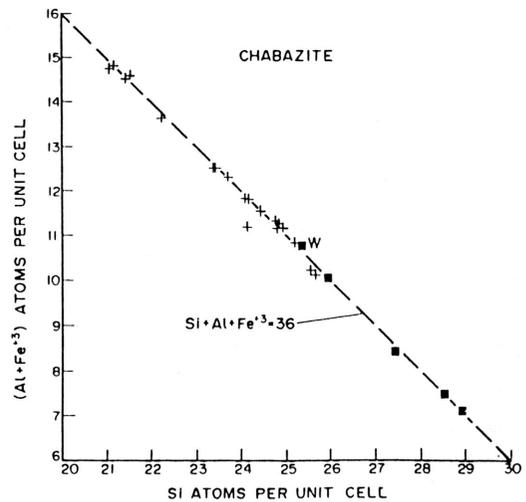


図7 チャバツァイト系の天然ゼオライトのSi:(Al+Fe<sup>+3</sup>) + 塩基性火山岩, ■堆積岩をそれぞれ母岩とするもの

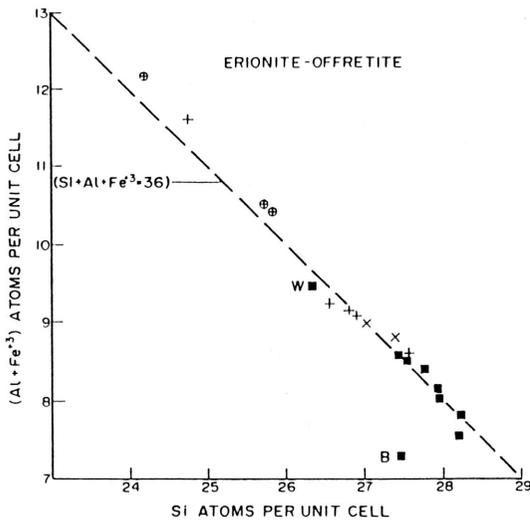


図8 エリオナイトーオフレタイト系の天然ゼオライトの  $Si : (Al + Fe^{+3})$   
 ⊙ 塩基性火山岩中のオフレタイト, + 塩基性火山岩, × 酸性火砕岩, ■ 堆積岩をそれぞれ母岩とするもの

もSiに富むものとはほぼ同じ比を持っています。  
 ワイテマタ層のゼオライト岩は層厚が薄く採掘利用は困難であると考えられますが、カイバラのエリオナイト岩は1mほどの厚さがあり、緩傾斜の地層として海岸に露出しているので、数万トン程度は採掘も可能と思われる。

繊維鉱物による胸膜腫瘍(メソテリオマ)は青石綿が原因物質としてよく知られていますが、トルコの2つの村で多発した胸膜腫瘍の原因が変質凝灰岩から出て畑の土の中に含まれていたエリオナイトである事が判り注目を集めました<sup>36)</sup>。エリオナイトは最初記載されたカナダのブリティッシュコロンビアのもの<sup>36)</sup>が羊毛状で、羊毛・繊維状という意味の“Erio”から名付けられたものです。カイバラのエリオナイトは砕いて検鏡すると長柱状ないし針状を呈しています。

英国でラットを使った吸入試験の結果、トルコとオレゴンの長繊維のエリオナイトは、青石綿の10倍もの率で胸膜腫瘍を起こすことが判明しましたが<sup>37)</sup>、ニュージーランドのカイバラのものは青石綿と同程度以下の発症率とされました。しかし将来もし利用されるとすれば採掘粉碎にともなう粉塵の発生を完全に抑制するなどの措置が必要でしょう。

### 7. 地熱地帯のゼオライト岩

オークランド市の東約100 km のコロマンデル半島は中新統・鮮新統の中性・酸性火山物質から成っており、かつては多くの金鉱山が稼行されたなど、伊豆半島によく似ています。ここでは過去の温泉の通路に添って凝灰岩がゼオライト岩に変質されており、東海岸のホットウォータービーチは浜を掘ると温泉が湧いて入浴出来る所ですが、その付近の白色凝灰岩は部分的にモルデナイト・クリノプティロライト岩に成っています。かつて温泉の通り道だった小断層にそって、その両側数mがゼオライト岩に変わっています。その所は周りより固くなっているため、浸食に抗して小丘となって露出が続いています。しかしゼオライトの含有率は最高でも60%止りで、量的にも限られています(図9)。



図9 コロマンデル半島ホットウォータービーチ付近のモルデナイト岩の露頭

北島の中央を南北にタウポ火山帯が走り、そこには十数箇所の地熱地帯が並んでいます。地熱発電で有名なワイラケイは中央のタウポ湖の直ぐ北にありこのボーリングコアからワイラカイトが発見された事は既に紹介しました。還元的条件でpHが高い熱水系による地熱地帯の変質では、第四紀の火山物質がクリノプティロライトやモルデナイトを含むゼオライト岩に変わっています。ただ多くは低品位のもので、高品位の部分があるにあって量的に見て資源的な価値はありません。

ニュージーランドは日本・アメリカ西部・イタリアなどと共にアクティブマージンにある国で、ゼオライトを産するような低温変質の条件に富んでいます。また自然科学のレベルが高く、工業国では無いのに、世界で初めて湿潤蒸気による地熱発電、人工ゼオライトによる合成ガソリン、高チタン砂鉄から

の製鉄などの新技術の開発を成功させてきました。

天然ゼオライトの研究でもこの国は偉大な貢献をしてきましたが、この話の始めにでてきたBenson, Turner, Hutton, Steiner の諸氏はすでに他界され、Masonは退官、Coombsは今年には退官の予定など、偉人達は今世代を次ぎに譲ろうとしています。

フェリエライト<sup>38)</sup>やハーシェライト<sup>39)</sup>が発見されるなど天然沸石の研究はぼつぼつ続いてはいますが沸石相を確立したあの頃の熱気は失われてしまいました。

今ニュージーランドの学問の傾向は日本の若い学者達との新しい提携が始まり、その刺激がうまくはたらいて活性化が起こってきている事です。極めて良く似た自然を持つ両国が連携して研究を進める事は特に地質・鉱物学の分野でその有利さは明らかです。ゼオライト研究の分野での提携が進み成果が挙げられる事を期待します。

#### 文 献

- 1) 酒井敏幸, ゼオライト, **5**, 19 (1988)
- 2) Morgan, P. G. & Bartrum, J. A. "List of the minerals of New Zealand", 32pp, Gov. Print. (1913)
- 3) Morgan, P. G., N. Z. Geol. Surv. Bull., **32** (1927)
- 4) Benson, W. N., *Trans. Roy. Soc. N. Z.*, **72**, 160 (1942)
- 5) Nawaz, R., *Min. Mag.*, **52**, 207 (1988)
- 6) Turner, R. J., *Metamorphic Petrology*, McGraw-Hill, 524pp (1981)
- 7) Coombs, D. S., *Trans. Roy. Soc. N. Z.*, **78**, 426 (1950)
- 8) Tyrrell, G. W. & Peacock, M. A., *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, **55**, 51 (1926)
- 9) Bradley, W. H., *Science, New Ser.*, **67**, 73 (1928)
- 10) Bradley, W. H., U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 158-A, 7pp (1929)
- 11) Coombs, D. S., *Trans. Roy. Soc. N. Z.*, **82**, 65 (1954)
- 12) Steiner, A., *Min. Mag.*, **30**, 691 (1955)
- 13) Coombs, D. S., *Min. Mag.*, **30**, 699 (1955)
- 14) Steiner, A., N. Z. Geol. Surv. Bull., **90**, 136 (1977)
- 15) Eskola, P., *Norsk. Geol. Tidssk.*, **6**, 143 (1920)
- 16) Thompson, J. B., *Amer. Journ. Sci.*, **253**, 65 (1955)
- 17) Coombs, D. S., Ellis, A. J., Fyfe, W. S. & Taylor, A. M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**, 53 (1959)
- 18) Zen, E., *Amer. Journ. Sci.*, **259**, 401 (1961)
- 19) Liou, J. G., *Contr. Min. Petrol.*, **27**, 259 (1970)
- 20) Liou, J. G., *Journ. Petrol.*, **12**, 379 (1971)
- 21) Liou, J. G., *Contr. Min. Petrol.*, **31**, 171 (1971)
- 22) Zeng, Y. & Liou, J. G., *Amer. Min.*, **67**, 937 (1982)
- 23) Cho, M., Maruyama, S. & Liou, J. G., *Contr. Min. Pet.*, **97**, 43 (1987)
- 24) Liou, J. G., Maruyama, S. & Cho, M., Ed. M. Frey, *Low Temperature Metamorphism*. Chapman & Hall, 59 (1987)
- 25) Sakurai, K. & Hayashi, A. 横浜国大理科紀要, **1**, 7 (1952)
- 26) Seki, Y., Oki, Y., Matsuda, T., Mikami, K. & Okumura, K., *Journ. Jap. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.*, **61**, 1 (1969)
- 27) Houghton, B. F., *N. Z. Journ. Geol. Geophys.*, **25**, 1 (1982)
- 28) Coombs, D. S., Rep. Intern. Geol. Cong. XXI Sess. Part XIII 339 (1960)
- 29) 根岸敏雄, 粘土科学, **10**, 110 (1970)
- 30) Tomita, K., Koiso, M., Yamamoto, M. & Oba, N., *J. Jap. Ass. Min. Pet. Econ. Geol.*, **74**, 443 (1979)
- 31) Boles, J. R., *Amer. Min.*, **57**, 1463 (1972)
- 32) Coombs, D. S., 4th Mineral Conf. Univ. Otago Paper 162 (1959)
- 33) Sameshima, T., *Natural Zeolites* Ed. Sand & Mumpton Pergamon Press 309 (1978)
- 34) Rodgers, K. A. & Sameshima, T., *Min. Mag.*, **42**, 358 (1978)
- 35) Elmes, P. C., *Journ. Geol. Soc. Lond.*, **137**, 525 (1980)
- 36) Eakle, A. S., *Amer. Journ. Sci.*, 4th Ser. **6**, 66 (1898)
- 37) Wagner, J. C., Skidmore, J. W., Hill, R. J. & Griffith, D. M., *Brit. Journ. Cancer*, **51**, 727 (1985)
- 38) Sameshima, T., *Min. Mag.*, **50**, 63 (1986)
- 39) Coutney, S. F. & Rodgers, K. A., *N. Jb. Miner. Mh.*, **1988**, 433 (1988)