

《解説》

天然ゼオライトの産状と成因

(3) 共生鉱物と生成順序

歌田 実

東京大学総合研究博物館

1. はじめに

前回¹⁾は天然ゼオライトの産状が、ゼオライト岩を構成するものと美晶ゼオライトとして産出するものに大別されること、また、前者は主として珪長質の火山砕屑岩(凝灰岩)中に生成するのに対し後者は岩質にあまり規制されていないことを述べた。これは両者の生成条件が異なっていることを示している。同様な違いは共生鉱物や生成順序にもみられ、今回はこれについて述べる。

2. 共生鉱物とは何か

ほとんど同時に似た生成環境下で複数の鉱物が生成するとき、共生(paragenesis)という。したがって、ゼオライトの生成条件が不明であっても共生鉱物の生成条件がわかれば、それからゼオライトの生成条件も推測が可能となり、共生鉱物は重要な情報源である。しかし、天然の場合には一緒に産出しても生成時期も条件も異なる場合があり、これを共出鉱物という。共生鉱物と共出鉱物の区別は十分なクライテリアがないため、研究者により判断に違いが生じる。ここでは、Tschernich²⁾などの記載から前後関係が明瞭なものを除き、“associated with”とされたものを全て「共生鉱物」とし、その頻度の大きいものが生成条件も近いと考えることにする。

3. ゼオライト岩における共生鉱物

ゼオライト岩の場合の共生関係は比較的一定しており、時代や地域により差異はほとんどなく、研究者による認定の違いもあまりみられない。埋没続成作用により生成したゼオライト岩中の共生鉱物の組み合わせ³⁾を図1に示す。またこれをアルカリ塩湖の続成作用^{4,5)}、黒鉱鉱床周辺の熱水変質作用⁶⁾によるものと比較すると、各ゼオライトの共生鉱物は主としてゼオライト、粘土鉱物、シリカ鉱物であるが、その組み合わせは成因により異なっている。例

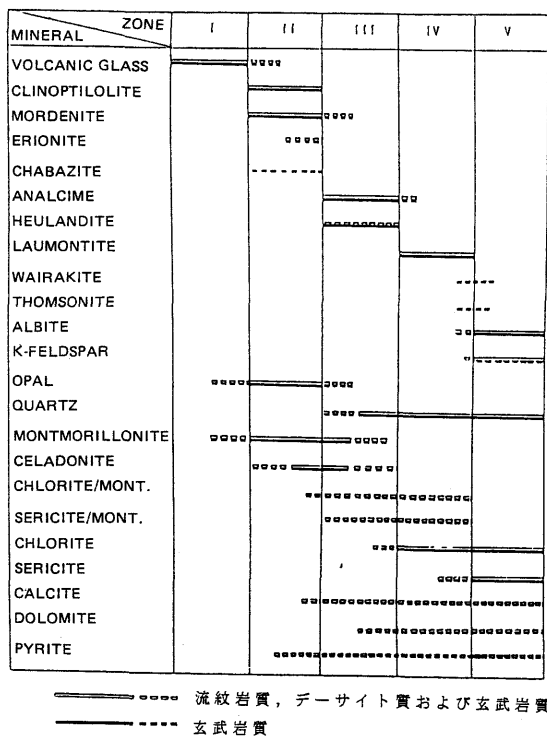


図1 埋没続成作用による5帯の鉱物組み合わせ

例えば、方沸石の場合、埋没続成作用では共生する粘土鉱物はスメクタイト、混合層粘土鉱物、緑泥石、絹雲母と種類が多いが、アルカリ塩湖の続成作用ではスメクタイト、熱水作用の場合は緑泥石か絹雲母である。シリカ鉱物の場合も、それぞれオパールか石英、オパール、石英と異なる。実験的には、スメクタイト→混合層粘土鉱物→緑泥石、スメクタイト→混合層粘土鉱物→絹雲母、およびオパール→石英の3変化が、低温から高温への変化であることはよく知られており、これと比較すると、方沸石は熱水変質作用の場合、最も高温で生成し、アルカリ塩湖続成作用では最も低温で生成する可能性を示唆してい

る。

炭酸塩鉱物もしばしば伴われているが、交代関係が観察されることが多く、生成ステージが異なるのであろう。鉄鉱物とくに黄鉄鉱は少量ながらしばしば共生する。その他の共生鉱物は普遍的に産するものが少なく、ゼオライトの生成条件を示唆するものはない。

4. 美晶ゼオライトの共生鉱物

美晶ゼオライトの場合はゼオライト岩とは比較にならないほど多種の“共生鉱物”が産出する。一つの晶洞や一つの脈の中でも多種の鉱物が共生することは稀ではない。特にゼオライトどおしの共生がよくみられる。しかし、ゼオライトの種類によって共生する鉱物の種類は異なっている。最も普遍的に産出するCaゼオライトである濁沸石と菱沸石を例にとって、産状を問わずに両者と共生するゼオライトを頻度順に10位まで表1に示す。

表1 濁沸石および菱沸石とよく共生する沸石の種類

	濁沸石	菱沸石
頻度 1位	stilbite	stilbite
2位	heulandite	heulandite
3位	analcime	phillipsite
4位	scolecite	thomsonite
5位	natrolite	analcime
6位	thomsonite	natrolite
7位	epistilbite	mesolite
8位	mesolite	scolecite
9位	mordenite	levyne
10位	harmotome	gismondine

一般に活地熱地帯などでは、濁沸石は高温部に、菱沸石は低温部に生成し、輝沸石、束沸石や方沸石はその中間に生成している。スコレル沸石-中沸石-ソーダ沸石系やトムソン沸石などの繊維状ゼオライトも濁沸石と菱沸石との共通の共生鉱物として高い頻度で産出している。これに対して、剥沸石と重十字沸石などは濁沸石とのみ共生し、高温生成であることを示唆している。表には現れていないが湯河原沸石やワイラケ沸石も同様である。また、フリップ沸石、レビ沸石、ディスモン沸石などは菱沸石とは共生するが、濁沸石と共生することは稀であり、低温で生成するのであろう。ゼオライト以外の共生鉱物は濁沸石も菱沸石もともに約70種ほど記載されており、頻度順に上位から10種を表2に示す。

表2 濁沸石および菱沸石とよく共生する非沸石鉱物

	濁沸石	菱沸石
頻度 1位	calcite	calcite
2位	quartz	apophyllite
3位	prehnite	prehnite
4位	apophyllite	quartz
5位	albite	aragonite
6位	chlorite	smectite
7位	pyrite	pyrite
8位	epidote	chlorite
9位	datolite	feldspar
10位	native Cu	datolite

方解石は最も頻度の高い共生鉱物で、他のCaゼオライトについても言えるようである。これは美晶ゼオライトの多くが、 f_{CO_2} に規制される環境下で生成したことを示唆している。同様に、黄鉄鉱との共生は f_{S_2} にも規制される環境であることを指示する。また、自然銅、自然銀、硫化物なども稀ではない。これに対し、風化作用に特徴的な酸化物、水酸化物、カオリン鉱物などとは共生していない。濁沸石と菱沸石を比較してみると、例えば石英は共通であるが、オパールは後者とのみ共生し、前者とは共生しない。粘土鉱物も緑泥石は両者と共生するが、スメクタイトは後者とのみ共生している。これらのことは濁沸石が高温生成、菱沸石が低温生成であることと矛盾しない。

現在、美晶ゼオライトの生成条件については活地熱地帯などに普遍的に産出する数種についてしか知られていない。しかし、定性的には上に述べたような手法で、共生関係から推定することが可能である。

表3 共生関係から推定した美晶ゼオライトと長石の相対的生成温度

Rank	Formation Temperature	Alkali Zeolite and Feldspar	Calcium Zeolite
1	very low	clinoptilolite erionite	chabazite levyne phillipsite
2	low	mordenite ferrierite	stilbite-stellerite heulandite
3	intermediate	analcime natrolite	mesolite-scolecite epistilbite thomsonite
4	high	albite (gmelinite)	laumontite yugawaralite
5	very high	albite K-feldspar	wairakite

共生関係が比較的良好にわかっている種について定性的な温度条件をまとめたものを表3に示す。

5. ゼオライト岩中のゼオライトの生成順序

埋没続成作用によるゼオライト岩については、ゼオライトの生成順序が詳しく研究されている。図1に示したように埋没続成岩は5帯に分けられるが、第I帯ではゼオライトは生成せず、第II帯に入って最初に生成するのは斜プチロル沸石である。それは火山ガラスの縁から内部へ、または粒間を埋めて生成している。前者の産状は普通「火山ガラスの交代」とされているが、鏡下の観察から火山ガラスの溶解→斜プチロル沸石の晶出の順序が読み取れる。また、モルデン沸石が共生する場合には、斜プチロル沸石に次ぎモルデン沸石の順で生成するのが普通である。第III帯では、斜プチロル沸石とモルデン沸石は方沸石と輝沸石に交代されるが、Ogihara and Iijima⁷⁾は斜プチロル沸石から輝沸石への変化は、Na斜プチロル沸石→Ca斜プチロル沸石→輝沸石の順に起こり、前段の変化はイオン交換、後段は相変化であるとした。輝沸石から濁沸石、方沸石から曹長石への変化は共に脱水を伴っているが交代関係が明らかに認められる。このように埋没続成作用によるゼオライトの生成順序は一定しており、埋没に伴って進行している。アルカリ塩湖における続成作用は湖岸から湖央に向かって塩濃度およびアルカリ度の増大により進行するが、この場合も図2に示したように生成順序は一定しており、生成のメカニズムも埋没続成の場合に類似している。

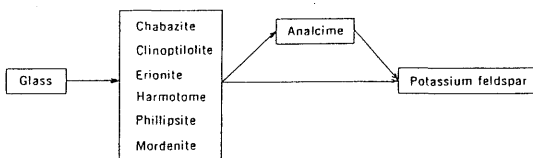


図2 アルカリ塩湖堆積物中のゼオライトの生成順序(Surdam and Sheppardによる)⁸⁾

黒鉱床周辺の熱水変質作用によるゼオライト岩の場合は、モルデン沸石が火山ガラスを直接交代するか、既に埋没続成作用により生成した斜プチロル沸石を交代して生成する。モルデン沸石は先物質の形にとらわれず、それより大きな扇状集合となる産状からみて、モルデン沸石の晶出に先立って先物質の溶解が起こっているであろう。方沸石は明らかに扇状集合のモルデン沸石を交代しており、その外

形にとらわれて他形を示すことも多い。

このようにゼオライト岩の場合は成因の如何にかかわらず、ゼオライトに一定の生成順序がみられる。

6. 美晶ゼオライトの生成順序

大きな晶洞や脈では、母岩の外壁から内側に向かって多種の鉱物が帯状に晶出していることがある。これは早期から晩期への鉱物の生成順序を示している可能性があり、生成環境の変化を推定する手がかりになると考えられる。しかし、濁沸石か菱沸石、または両方を含む51例について検討した結果、一定の生成順序は認められなかったが、次のような事実がかなり多くみられた。(1)ゼオライトの生成に先立って粘土鉱物、石英、メタルやその硫化物などが生成している。(2)前期にはぶどう石から濁沸石、またはその逆がしばしばみられる。(3)後期には輝沸石→束沸石→菱沸石→方解石の順序がよくみられる。(4)NaゼオライトからCaゼオライトへ、またはその逆の順序も稀でない。(5)方解石は複数回現れることがある。その一例を示すと、オーストラリア、ブリスベーンの花崗岩中の脈の場合⁹⁾、石英・長石→緑泥岩→緑レン石→黄鉄鉱→電気石・モリブデナイト→錫石・螢石→方解石→ぶどう石→濁沸石→方解石→ディスモンディン→方解石の順がみられる。これはマグマ残液からのペグマタイト脈の生成に始まり、中性熱水からのプロピライト変質と高い f_{S_2} の下でのMo、Snの鉱化作用と続き、後期には温度の降下に伴ってぶどう石、濁沸石、ディスモンディンの順にCaゼオライトが生成していったと解釈される。方解石が数回生成していることから、ゼオライト生成のステージは f_{CO_2} が高く、方解石が生成して f_{CO_2} が下がるとゼオライトが生成し、また f_{CO_2} が上がって方解石が生成するという繰り返しがあったことがわかる。このような繰り返しは溶液と大気との接触を示唆するもので、初期のペグマタイト期とは条件が大きく異なっていたと考えられる。これらのことから美晶ゼオライトの多くはゼオライト岩のように長時間に徐々に連続的に生成条件が変化した場合と異なり、温度、化学的条件、 f_{CO_2} や f_{S_2} などが比較的短時間に変わり易い条件下で生成したと考えられる。

7. おわりに

天然ゼオライトのうち、ゼオライト岩については定性的ではあるが生成条件がかなり明らかになって

きた。しかし、最も古くから親しんできた美晶ゼオライトについてはほとんど成因の研究がされていない。もちろん、美晶ゼオライトの生成にとって結晶が生成できる大きなスペースが存在することが必須であるが、それ以外にもゼオライト岩とは生成条件が異なっているように見える。現在、美晶ゼオライトの成因として、陸上の熱水溶液からの晶出は最も可能性の高いものの一つと考えられる。しかし、前回述べたような堆積岩の割れ目を埋めてフィルムとして産するものは熱水性の美晶ゼオライトとサイズが漸移するものであり、成因についても詳しく検討する必要がある。このような問題を解くために、現在我々が最も望んでいるのは生成条件に関する定量的データ、例えば K-Ar 年代、液体包有物充填温度や化学組成、 δD 、 $\delta^{18}O$ などの安定同位体組成などである。しかし、これらの研究には大きな困難があることも事実であり¹⁰⁾、新しい研究方法が開発されることを期待したい。

参考文献

- 1) 歌田 実, ゼオライト, **12**, 133-137 (1995)
- 2) Tschernich, R. W., "Zeolites of the World", Geoscience Press, Phoenix, pp. 563 (1992).
- 3) Utada, M., *Sci. Paper Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo*, **20**, 191-262 (1970).
- 4) Hay, R. A., *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, **85**, 1-130 (1966).
- 5) Sheppard, R. A. and Gude, 3rd. A. J., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **501**, 114-116 (1964).
- 6) Utada, M., "Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolite", *Akad. Kaido, Budapest*, 39-48 (1988).
- 7) Ogihara, S. and Iijima, A., "Zeolites, Facts, Figures, Future", Elsevier, Amsterdam, 491-500 (1989).
- 8) Surdam, R. C. and Sheppard, R. A., "Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use", Pergamon Press, N. Y., 145-174 (1978).
- 9) Whitehouse, M. J., *Mineral. Mag.*, **23**, 538-546 (1937).
- 10) 歌田 実, 粘土科学, **37**, 87-94 (1997)

Occurrence and Genesis of Natural Zeolites (3) Paragenesis and Order of Mineral Crystallization

Minoru UTADA

University Museum, University of Tokyo

The genetic condition of a zeolite is often suggested by paragenetic minerals whose genetic conditions are known. In zeolitic rocks, the paragenesis is almost constant in each zeolite zone of a genetic type. However, it is different among those of three different genetic types, burial diagenesis, submarine hydrothermal, and diagenesis in alkali-saline lakes. It means that zeolites were formed under different temperature conditions being suggested by species of clay and silica minerals. The forming temperature condition of a well-crystalline zeolite can be estimated from that of paragenetic zeolites whose genetic conditions are known from bore-hole data.

The mineralogical change in zeolite rocks has been well studied. It seems to have occurred successively as consistent with change of environmental conditions.

On the other hand, well-crystalline zeolite is often associated with many kinds of other zeolites and non-zeolite minerals. The order of mineral crystallization in a well crystalline zeolite-bearing vein suggests that the physicochemical condition may have significantly changed in a fairly short time.