研 究 報 文

群馬県鐺川・碓氷川地域の第三紀層中の沸石 (I)

Zeolite in the Tertiary beds of Kabura-gawa and
Usui-gawa districts, Gunma Prefecture (I)

木 崎 喜 雄 (Yosio Kizaki)*

Abstract : Abundant zeolite occurs widely in the tuffs of the Tertiary beds of Kabura-gawa and Usui-gawa districts, Gunma Prefecture. The X-ray diffraction pattern of this zeolite is similar to those of heulandite and clinoptilolite, but the spacings of its diffraction lines are generally somewhat larger than those of heulandite and close to those of clinoptilolite. It is noteworthy that this zeolite is more stable thermally than heulandite. Namely heated sample at 700°C shows distinct X-ray diffraction pattern nearly same to original sample. Mean refractive index is 1.484. Because of its fineness, this zeolite can not be identified chemically, but it may be emphasized from some properties above mentioned that this zeolite is very close to clinoptilolite. This mineral may have been formed by diagenetic alteration of volcanic glass in marine environment.

1. ま え が き

堆積岩特に凝灰質堆積岩中から産出する沸石については諸外国ではかなり多数の研究がある。最近では Deffeyes¹⁾ が多数の文献をまとめ、又 Coombs ら²⁾ は New Zealand 及びその他の地域の沸石の産状をまとめ “zeolite facies” について論じた。我が国においても須藤俊男ら³⁾ によつて 横手粘土中にプチロル沸石系の沸石が見出だされて以来、各地の火山岩ないし火砕岩起源の粘土や凝灰岩中に種々の沸石が見出されてきた。

筆者も群馬県沼田市産のベントナイト質粘土中よりプチロル沸石系の沸石を、又その母岩の凝灰岩中より輝沸石類似の沸石を報告した。更に筆者⁴⁾ は群馬県碓氷産のベントナイト中に輝沸石様の沸石が含まれることを報告した。この沸石はベントナイト中のみならず、その原岩である第三紀の凝灰岩中にかなり普遍的に含まれていることを明らかにしたので、この沸石の産状及び各種の性質をこゝに報告する。

2. 地質及び産状

群馬県の南西よりの地域の鐺川及び碓氷川の沿岸地域には海成層を主とする第三紀層

* 群馬大学文学部

が広く分布する。この第三紀層全体については藤本治義・小林学⁵⁾、藤本治義⁶⁾、渡部景隆⁷⁾らにより、又磯部・原市地域については金原均二⁸⁾、石和田靖章⁹⁾、本島公司¹⁰⁾らにより、更に本地域の最西部の横川地域については筆者⁴⁾により研究された。

これらの報告にのべられている第三紀層の地質の概略を藤本、渡部らの層序に従って下部より説明する。

神農原層：第三紀層分布地域の南部に分布し第三紀層の最下部にあたる。主として礫岩及び砂岩からなり、凝灰岩をはさまない。然し上信電鉄千平駅の南の鑛川岸の花崗質砂岩中から脈状をなす方沸石が産出する。この方沸石については別の機会に報告する。

井戸沢層：神農原層を整合的におく、その北側に分布する。砂岩及び泥岩を主とし、若干の凝灰岩ないし凝灰質岩をはさむが連続性にとほしい。井戸沢層の最西部の下仁田町上鎌田附近の凝灰質泥岩中から方沸石が産出する。この方沸石についてもあらためて報告する。

福島層：井戸沢層の上部に整合的に重なり、その北側に分布する。主として暗灰色の泥岩よりなり最上部及び最下部に凝灰岩層を各一層はさまる。若干の凝灰岩の薄層をはさんでいる。これらの凝灰岩層は比較的連続性に乏しい。

吉井層：福島層に整合的にかさなる砂質泥岩及び泥岩の互層で、福島層の北側に分布する。吉井層中には数mないし十数mの凝灰岩層が数層はさまれ、特に吉井層の中部には3～4枚の凝灰岩層が近接してはさまれる。これらの凝灰岩層は地層中の凝灰岩に比して連続性に富む。このほかに凝灰岩の薄層がかなり多数はさまれている。

第1図 地質柱状図
(黒太線：凝灰岩)

地層名	岩相	X線廻折試料
板鼻層		BDE A CF
吉井層		
福島層		
井戸沢層		
神農原層		
		H G

吉井層は西部に向うに従って下部と中部の間に凝灰質砂岩が発達するようになり、磯部・原市地域では石和田⁹⁾によつて吉井層が下部より磯部互層、聖明寺砂岩層、及び原市泥岩層に区分されている。更に西の横川附近では砂岩層の上位にやゝ厚い凝灰岩の累層が発達し、筆者のいう横川砂質泥岩層、滝名田砂岩層、原凝灰岩層及び中本泥岩層に区分できる。尙横川附近では吉井層中にはさまれる凝灰岩層は東部に比してやゝ多い。

板鼻層：吉井層を整合的におく、砂岩及び礫岩の累層で、吉井層の北側に分布する。本層上部に2～3枚の凝灰岩層の1枚の亜炭層はさまれる。尙板鼻層の上部には安山岩質凝灰岩、同凝灰角礫岩及び同礫岩の累層よりなる秋間層がのる。筆者は板鼻層と秋間層との関係について従来とやゝ異なる意見をもっているが、秋間層は沸石の産出と直接の関係がないので、秋間層やその下位層との関係についてはここでは省略する。

以上の各層は東西ないし東南東—西北西の走向と東北又は北へ 30° 内外の傾斜の比較的単純な単斜構造を示すが、極部的には若干の小規模な脊斜又は向斜が認められる。第1図に以上の層序の柱状図を模式的に示した。尙 X 線廻折に用いた凝灰岩試料の層準も第1図に示した。柱状図に示したように最下位の神農原層を除けば、いづれの層にも凝灰岩がはさまれているが、井戸沢層、福島層及び吉井層中のものは斜長流紋岩質ないし石英安山岩質の酸性凝灰岩であるのに対し、板鼻層中のものは安山岩質である。

柱状図に示した凝灰岩は一般には数ないし十数mの厚さを示すが、層部的にはかなり膨縮する。このほかに厚さ数mないし数cmの凝灰岩がかなり多数はさまれ、吉井層で特に多い。これらは柱状図に示さなかった。吉井層と板鼻層中の凝灰岩は一般に連続性に富むが、その他のものは連続性に乏しい。凝灰岩とその下位にくる堆積岩との境は一般に平坦かつ明らかなものが多く、又上位にくる堆積岩とは漸移するものが多い。このような場合には凝灰岩は下部ほど粗粒で上部に次第に細粒となり、時に葉理を示す。

酸性の凝灰岩は一般に白色ないし灰白色の緻密な岩質を示すが、部分的にはかなり軽石質になる。これらの凝灰岩は一見余り変質していないように見えるが、大部分のものは沸石が形成されている。粘土化は微弱である。たゞ本地域の西部の礫部、松井田及び横川地域では凝灰岩の粘土化が比較的著しく、その一部はベントナイト鉱床となる。尙ベントナイト中にも沸石が含まれるが、そのほかに主としてクリストバル石及び沸石よりなる5~10cmの珪質団塊がベントナイト中に多数形成されている。板鼻層中の安山岩質凝灰岩は灰色ないし黄灰色の粗鬆な岩石で、多少モンモリロン石が形成されているが、沸石は全く含まれていないようである。

3. 沸石の X 線の性質

板鼻層の安山岩質凝灰岩を除いて、

第2図 凝灰岩の粉末X線折廻図

- A : 青白ベントナイト鉱床中の珪質団塊, B : 松井田町百石附近 (吉井層中部), C : 安中市礫部附近 (吉井層下部), D : 安中市崇台山附近 (吉井層中部), E : 吉井町岩木附近 (吉井層中部), F : 藤岡市金井附近 (吉井層下部), G : 富岡市田島附近 (井戸沢層下部), H : 吉井町下塩附近 (福島層下部)

第1表 凝灰岩の粉

A		B		C		D	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
		16.1	16				
9.31	12	9.03	5	9.21	7	9.12	12
8.12	2	8.12	1	8.12	2	8.04	3
6.92	1			6.92	2	6.86	2
6.07	1			6.07	1	6.03	1
				5.68	1		
5.31	1			5.31	2	5.31	2
5.22	2	5.22	1	5.22	2	5.19	3
4.72	2			4.72	2	4.70	2
		4.51	4				
4.37	3	4.35	1			4.40	1
				4.29	2	4.29	1
4.13	14	4.10	9	4.10	2		
4.02	4	4.02	3	4.00	9	4.00	16
3.95	1			3.95	2	3.93	6
3.77	1			3.80	3	3.75	1br
3.58	1			3.59	2	3.58	1
3.45	2			3.45	4	3.44	5
		3.36	2	3.35	5	3.36	4
3.20	2	3.20	2	3.21	5	3.19	3
3.14	1			3.14	1	3.13	2
3.10	1			3.10	1	3.10	1
3.01	5			3.01	6	3.00	8
2.83	3			2.81	3	2.81	4
2.76	2			2.75	2	2.75	2
2.71	1					2.69	1br
		2.61	2				
2.53	3br	2.51	2	2.53	1br	2.54	1br
2.46	2br			2.46	1br	2.46	1br

M: モンモリロン石, Z: 沸石,

その他の各層の凝灰岩の原土について粉末X線廻折を行うと、大部分の試料は強度の差はあるが沸石の廻折ピークを示す。それらの中から地域及び層準を考慮して8試料を選び、その粉末X線廻折図を第2図に示す。Aはベントナイト中の珪質団塊、B、C、D、E及びFは吉井層中の凝灰岩、Gは井戸沢層中の凝灰岩、更にHは福島層中の凝灰岩である。尚これらの試料の産出層準は第1図に示した通りである。廻折ピークの面間隔及び強度は第1表のとおりである。いづれの試料も明瞭に沸石のピークを示し、その他に石英、クリストバル石及びモンモリロン石等の廻折ピークが認められる。各産地及び各層準の凝灰岩のX線廻折図を比較すると、沸石の廻折ピークの最も著しいのは本地域の中央部の吉井層中の凝灰岩及びベントナイト中の団塊で、吉井層中の凝灰岩も本地域の東部及び西部のものでは沸石の廻折ピークが弱くなる傾向を示す。

沸石の廻折ピークが著しい試料としてベントナイト中の珪質団塊及び岩木産白色凝灰岩について、その中の沸石の面間隔を精密に決定するため1°/minの走査速度でX線廻折を行つた。廻折図を第4図のA-1及びE-1に示し、廻折ピークの面間隔及び強度を第

末 X 線 廻 折 線

E		F		G		H		鉱物名
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	
9.21	9	16.4	1br	17.0	4br	16.7	3br	M
8.12	3	9.21	5	9.21	5	9.21	3	Z
6.92	2br	8.12	2	8.04	2	8.12	1	Z
		6.92	1	6.86	2br	6.92	2br	Z
		6.03	1					Z
5.31	2	5.28	1	5.31	2	5.68	1	Z
5.22	3	5.19	2	5.16	2	5.31	1	Z
4.72	3			4.72	2	5.19	2	Z
		4.48	2	4.53	2	4.72	1	Z
4.42	1					4.53	2	M
		4.29	2	4.31	5	4.31	6	Z, C
4.00	13	4.00	7	4.00	9	4.02	4	Q
3.93	3	3.92	3	3.95	2	3.93	2	C
3.74	1br			3.75	2br	3.79	1br	Z
3.59	2	3.58	1	3.59	1	3.59	1	Z
3.44	4	3.44	2	3.45	4	3.45	3	Z
3.36	2	3.36	4	3.38	26	3.38	22	O
3.20	4	3.22	4	3.20	2	3.23	3	Z
3.14	2			3.15	2	3.15	2	Z
3.10	1			3.10	1			Z
3.00	6	3.00	3	3.01	3	3.01	3	Z
2.82	3	2.82	2	2.82	2	2.81	1	Z
2.76	2	2.75	1	2.76	1	2.76	1br	Z
								M
2.56	1br	2.53	1br	2.56	1br	2.56	1br	Z
				2.48	3	2.48	2	Q
2.49	2br	2.46	1br	2.45	1	2.44	1br	Z
				2.30	2	2.29	1	Q

C: クリソバル石, Q: 石英

2表に掲げた。尙比較のため Hector 産斜ブチロル沸石, Prospect Park 産輝沸石¹¹⁾ 及び父島産輝沸石¹²⁾ のX線資料も掲げた。

この沸石の廻折ピークの面間隔は全体的に比較資料のいずれよりも大きい、むしろ Hector 産の斜ブチロル沸石のそれに近い。又廻折強度では約 9Å 附近のピーク (020) が他のピークに比して特に強い輝沸石の廻折図とは異り、(020) 以外にも強いピークのある斜ブチロル沸石のそれに似ている。又廻折図全体も Mumpton が斜ブチロル沸石とした各試料のX線廻折図によく似ている。Mumpton は斜ブチロル沸石と輝沸石のX線廻折図を比較し、斜ブチロル沸石のX線の特徴として廻折ピークの面間隔が輝沸石のそれに比してやゝ大きいことと、(020) 以外にも強い廻折ピークのあることをあげている。これらの点ではこの地域の沸石は斜ブチロル沸石の特徴を示す。

然し斜ブチロル沸石も輝沸石もともに (010) の劈開が発達しているので、X線粉末試料を試料保持板に充填する際鉱物粒子が定方位に配列する傾向が当然考えられる。このような場合には (010) のピークが強調されその他の廻折ピークが弱くなる。殊に輝沸石は

第2表 珪質団塊及び岩木産凝灰岩の粉末X線廻折線

珪質団塊		岩木産凝灰岩		斜プチロル沸石, Hector, California. (Mumpton)		輝沸石, Prospect Park, New Jersey. (Mumpton)		輝沸石, 父島 (小泉, 桐山)	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
9.12	26	9.12	28	9.00	10	8.90	10	8.934	77
8.04	3	8.03	10	7.94	4	7.94	10	7.971	14
6.86	2	6.81	6br	6.77	3	6.80	1	6.810	13
				6.64	2	6.63	1		
6.01	1	6.00	1	5.91	1	5.92	1		
						5.58	1	5.405	12
5.28	2	5.31	4	5.24	3	5.24	1	5.246	13
5.16	2	5.14	7	5.11	1	5.09	1	5.126	13
						4.89	1		
4.68	4	4.70	5	4.69	2	4.69	2	4.671	16
				4.48	2	4.45	2	4.506	11
4.35	17	4.40	2br	4.34	2	4.36	1	4.396	11
4.12	60	4.12	1br						
4.00	26	4.00	42	3.96	10	3.97	2	3.969	26
3.93	10	3.92	17	3.90	8	3.89	3	3.917	19
				3.83	1	3.83	1		
3.73	1br	3.72	3	3.73	1	3.71	1	3.739	12
3.57	3	3.60	3	3.55	2	3.56	1	3.520	12
				3.46	2	3.47	1		
3.45	6	3.43	11	3.42	6	3.40	2	3.427	11
3.35	1	3.35	6					3.314	11
3.23	2								
3.20	4	3.18	10					3.187	11
3.14	4	3.14	5	3.12	3	3.12	1	3.132	11
3.10	3	3.09	4	3.07	2	3.07	1	3.089	14
				3.04	2	3.03	1		
2.99	13	2.00	25	2.97	5	2.97	4	2.988	25
				2.87	1				
2.81	5	2.81	10	2.82	3				
				2.80	1	2.80	1	2.805	13
2.73	3	2.75	5	2.73	1	2.72	1	2.739	15
				2.72	1				
				2.68	1	2.67	1		
2.52	10br	2.54	4br	2.44	1	2.48	1	2.529	11
2.44	2br	2.45	5br	2.42	1	2.43	1	2.442	11
				2.38	1	2.35	1	2.362	9
				2.29	1	2.28	2		

斜プチロル沸石に比して結晶度が高い場合が多いので、粉末試料が定方位に配列する傾向が強い。従つて Mason ら¹³⁾ は Mumpton の主張するこれらの沸石のX線廻折ピークの強度に関する特徴を否定している。

本地域の試料中で粘土化の著しい凝灰岩のX線廻折図では屢々沸石の (020) ピークが他のピークに比して著しく大きくなることもある。第2図のBはその例である。このような試料では、粉末試料充填の際粘土粒子が定方位配列になりやすいのにもなつて沸石粉末も定方位に配列する傾向が強められるためと解釈される。又珪質団塊を粉末にしたものから分離した2~1 μ 粒子と1 μ 以下の粒子のX線廻折図を比較すると1 μ 以下の粒子の方が (020) ピークの相対強度が小さくなる。これらの事実は、廻折ピークの強度分布

が結晶度及びX線粉末試料の定方位配列に強く影響されることを示す。従つて両沸石を区別する基準に廻折ピークの強度分布の相違を用いることには問題が残されている。

4. 沸石の熱的性質

ペントナイト中の珪質団塊及び岩木産白色凝灰岩の示差熱分析曲線を第3図に示す。これらの試料は 150°C 附近から 300°C 附近の間に巾広い吸熱反応を示すのみで、その他に著しい反応ピークは認められない。

第3図 示差熱分析曲線

一方輝沸石は 300°C 附近で輝沸石“B”に変わりやゝ著しい吸熱ピークを示す。この沸石はそのような吸熱ピークを示さず、Hector 産¹¹⁾や Patagonia 産¹³⁾の斜ブチロル沸石と似た示差熱分析曲線を示す。

A : 珪質団塊, E : 岩木産凝灰岩

輝沸石は 230°C 附近で輝沸石“B”

に変わり、350°C 附近で非晶質となる。一方斜ブチロル沸石は、700°C 以上になつても安

第4図 珪質団塊、岩木産凝灰岩及びその加熱処理試料の粉末X線廻折図

A : 珪質団塊, E : 岩木産凝灰岩

1 : 原土, 2 : 450°C 10 時間加熱,

3 : 700°C 10 時間加熱, 4 : 900°C 10 時間加熱

第3表 加熱処理試料の粉末X線廻折線

珪質団塊						岩木産凝灰岩					
450°C		700°C		900°C		450°C		700°C		900°C	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
9.07	29	9.03	17	8.76	8	9.07	14	8.98	18		
8.04	4	8.01	2	7.97	1	8.01	4	7.90	2br		
6.81	2br	6.92	1br	6.42	1br	6.81	4br	6.86	1br		
5.99	1br	5.95	1br			5.87	1br				
5.28	2br	5.28	1br			5.28	3				
5.16	3	5.16	1			5.14	5	5.13	2br		
4.68	3	4.67	1	4.68	1	4.67	2br	4.67	1br		
4.33	12	4.34	9	4.33	7	4.37	1br				
4.12	63	4.12	46	4.12	49	4.13	1br	4.10	1br	4.13	4br
4.00	28	3.99	13	3.99	4	3.96	9	3.96	6		
3.94	14	3.91	7	3.91	3	3.88	4	3.89	3		
3.77	1br	3.79	1br								
3.71	1										
3.56	2	3.56	1	3.52	1	3.56	2				
3.43	4	3.43	3			3.41	3	3.41	2		
3.33	1	3.34	1			3.33	2br	3.36	3	3.36	3
3.22	2br	3.22	1	3.21	1						
3.18	2	3.18	2			3.18	3	3.16	1br		
3.13	2	3.13	2br			3.12	1br				
3.08	2	3.09	1			3.08	1br				
2.99	6	2.98	7			2.97	5	2.96	5br		
2.81	3	2.81	2			2.80	3	2.79	2br		
2.74	3	2.73	3	2.71	1	2.73	1br	2.72	1br		
2.52	3br	2.52	6br							2.53	1br
2.45	2br	2.45	1br			2.43	2br	2.46	1br	2.47	1br
								2.42	1br		

定である。これらの温度は沸石中の交換イオンの種類によつて若干異なる。これらの事実から 450°C で1夜加熱してなおX線廻折ピークを示すものは斜プロル沸石であると Mumpton¹¹⁾ は述べている。前述の2試料を夫々 450°, 700° 及び 900°C で10時間加熱したものについて粉末X線廻折を行った。その結果を第4図及び第3表にかゝげた。

いづれの試料も 450°C 加熱では、面間隔がやゝ小さくなり、又強度の小さいピークが多少不明瞭になる以外に著しい変化はない。700°C 加熱でも沸石の主なる廻折ピークは残る。然し 900°C 加熱試料では、岩木産のものは、沸石のピークが全く消失し、僅かにクリストバル石とその他のピークを残すのみである。これに対し珪質団塊の試料ではクリストバル石のピークのほかに弱い沸石のピークが明らかに残る。両試料にも 450°C 以上でもなお明瞭に沸石の廻折ピークを示し、相の転移も認められない。尙珪質団塊中の沸石の方がやゝ熱的に安定である。

以上の如くこれらの沸石は示差熱分析ならびに加熱変化のいづれにおいても斜プロル沸石の性質と一致する。

5. 沸石の顕微鏡観察

この地域の沸石の産状には凝灰岩又はそれより変質したベントナイトの層全体にわた

第 5 図

A: 岩木産凝灰岩, B: 金井産凝灰岩, C: 珪質団塊 (z: 沸石, g: 変質した火山ガラス, c: クリстал石, ca: 方解石) ×500

つては、一様に含まれるものと、ベントナイト中の珪質団塊に含まれるものがある。

沸石を含む凝灰岩中の鉱物片は主に石英、長石及び少量の有色鉱物等で、有色鉱物は主として黒雲母であるが、稀に角閃石も含まれる。長石は、凝灰岩が沸石化されている場合もベントナイト化されている場合もともに極めて新鮮である。有色鉱物は屢々変質して褐色膠質物になる。極く少量の海緑石が屢々含まれるが、吉井層中部の含海緑石砂質泥岩中のものに比して小さく、又表面の葡萄状構造が見られぬ。火山ガラスは弓状構造を示す破片とその間をうめるやゝ汚れた微細片とからなる。やゝ大きい破片で測定したガラスの屈折率は 1.496 である。

沸石は第5図Aに示したように主としてガラス破片を交代して形成され、微細な柱状結晶の集合をなす。結晶の大きさは 0.01~0.03mm 程度のものが多い。又結晶はガラスの周辺部より内部に向つて生長している。沸石の結晶の間には黒色の不透明鉱物の微粒が形成されている。沸石の平均屈折率は 1.484 で、複屈折は極めて微弱である。従つて消光角は正確に求められないがかなり小さいようである。一部にはガラス破片の間の空隙に形成されたと考えられる沸石もある。又ガラス破片の間をうめる微粒ガラスの集合よりなる部分にも沸石が形成されているものと考えられるが、この部分のガラスはかなり汚れており、且沸石の複屈折が微弱であるためこの部分の沸石は鏡下で認め難い。

本地域の東端に近い金井附近の凝灰岩の一部には、ガラス破片が微細な柱状集合にならず、第5図Bの如く細かい割れ目が入つて表面がざらざらしたように見えるものがある。このような凝灰岩でもそのX線廻折図には第2図Fの如く沸石のピークが僅かに認められる。X線廻折図はこの沸石の結晶度が悪いことを示している。前述の柱状結晶をなす沸石の産状から考えて、この割れ目の入った部分が沸石化されているものと推定される。この部分は複屈折を殆んど示さない。このざらざら見える部分の外側を複屈折を全く示さない表面の平滑な部分が帯状に取り囲んでいることが屢々認められる。この表面の平滑に見える部分はおそらく未変質のまゝ残つたガラスであろう。従つて表面がざらざらしているように見える部分はガラスが沸石の柱状結晶集合になるまへの段階を示すものと考えられ、火山ガラスから沸石化への一過程であろう。尙金井附近に産出する凝灰岩中にはそのX線廻折図に全く沸石のピークを示さないものがあつて、そのような凝灰岩のガラスは新鮮である。

ベントナイト中の珪質団塊は、乳白色の部分と白色の部分からなり、前者はクリストバル石の多い部分であり、後者は沸石の比較的多い部分である。この団塊は殆んど全体がクリストバル石及び沸石により交代されているにも拘らず、軽石質凝灰岩の構造がよく保存されており、石英及び長石の破片を含むが有色鉱物は認められない。この団塊中でも長石は極めて新鮮である。第5図Cに示したようにガラス破片及びガラス繊維は概ねクリストバル石の微粒集合に変わり、その間に沸石が形成されている。沸石は結晶形を示さないものが多いが劈開が認められる。部分的に放射状集合をなす。団塊中の沸石は凝灰岩のものよりやや大きい。平均屈折率は1.484で凝灰岩中のものと著しいが複屈折は多少大きいように見える。

従来から斜ブチロル沸石は輝沸石の SiO_2 含有量の高い種類と考えられていた。然しMasonらによると斜ブチロル沸石の SiO_2 高含有率は $(\text{Na}, \text{K}) \cdot \text{Si}$ による輝沸石中の $\text{Na} \cdot \text{Al}$ の置換によるものであるが、両沸石の間には、成分的間隔がある。又これらの沸石の屈折率及び複屈折は Si が増すと減じ、又 (Na, K) が増すと減ずる。且輝沸石の β は1.488より高く、斜ブチロル沸石のそれは1.485より低いので、屈折率により両沸石を区別できると述べている。本地域の沸石の平均屈折率は斜ブチロル沸石のそれと一致する。

6. 考 察

Pirsson¹⁴⁾によりモルデン沸石として記載されたWyoming Hoodoo産沸石をSchaller¹⁵⁾はその外形及び光学的性質から新しい沸石と認め斜ブチロル沸石と命名した。然しHeyとBannister¹⁶⁾はこの斜ブチロル沸石をX線的に輝沸石と比較して両沸石の廻折図が全く一致することを見出し、その化学成分も考慮して、斜ブチロル沸石を輝沸石の SiO_2 に富む種類であると考えた。

斜ブチロル沸石は屢々火山砕屑岩中の火山ガラスの変質鉱物として産出するが、常に微晶であるため純粋な試料についての化学組成が求められていない。そのため斜ブチロル沸石と輝沸石との関係は研究者によつて意見が異なっている。最近MasonとSandはその熱的性質及び化学成分から、またMumptonはX線の性質、熱的性質及び化学成分から両者を区別し、斜ブチロル沸石を独立の鉱物種と認めた。

斜ブチロル沸石は輝沸石中の $\text{Na} \cdot \text{Al}$ の一部を $(\text{Na}, \text{K}) \cdot \text{Si}$ でおきかえたものであるから、イオン半径の大きいKイオンの影響により斜ブチロル沸石のX線廻折のピークの面間隔は輝沸石のそれより若干大きくなる。この地域の沸石のピーク面間隔はHector産の斜ブチロル沸石よりやや大きい程で、輝沸石に比しても大きい。両沸石のX線廻折図の強度分布はX線粉末試料の充填方法に影響される。然しCoombsも指摘しているように、斜ブチロル沸石は一般に輝沸石より結晶度が悪いので、その粉末試料は定方位配列になりにくく、従つて(010)の廻折以外にも強いピークが認められるようになる。この地域の沸石の廻折図は面間隔及び強度分布ともに斜ブチロル沸石のそれに近いことは、間接的に本沸石が斜ブチロル沸石に近いものであることを示すと考えてよい。

輝沸石は加熱すると300°C前後で相の転移による吸熱反応を示すが、斜ブチロル沸石ではこのような転移は認められない。この地域の沸石の示差熱分析曲線は、相の転移にともなうピークを示さず、斜ブチロル沸石のそれに類似する。更に輝沸石は約350°Cで非

晶質になるが斜ブチロル沸石は熱的により安定である。従つて Mumpton は 450°C 12 時間加熱した試料がなお X 線廻折ピークを示すものは斜ブチロル沸石であると述べており、この事は Mason からも認めている。この地域の沸石は熱的に極めて安定で、900°C 10 時間加熱で一部の試料がはじめて非晶質になる。従つてこの沸石は熱的にも斜ブチロル沸石の性質と一致する。

又この沸石の平均屈折率は 1.484 で、複屈折も極めて微弱である点は斜ブチロル沸石の光学性と一致する。

この沸石は産状に制約されて純粋試料を取り出すことができず、従つて化学成分を求めることができない。然し沸石を含む凝灰岩の 2, 3 の試料について K_2O を定量した所、沸石の X 線廻折ピークの強いもの程 K_2O が多い。この事実はこの沸石にかなり K が含まれていることを示し、又同時に X 線廻折図や屈折率が示す事実をよく説明している。

以上述べたように、この沸石は化学組成が明らかでないのでその種類を正確に決定できないが、X 線の性質、熱的性質及び光学的性質を総合的に判断して本沸石は斜ブチロル沸石に極めて近いと考えられる。

凝灰質堆積岩や玻璃質火山岩から各種の沸石が産出するが、それら沸石の主なる成因は熱水変質又は続成作用による火山ガラスの変質である。本地域の沸石は井戸沢層、福島層及び吉井層の各層から産出し、且水平的にもかなり広く分布し、この第三紀層の分布地域のほぼ全域から産出する。一方この地域には明らかに熱水変質によると考えられる鉍床や鉍物は認められない。従つてこの沸石の成因を局部的な熱水変質によるものとは考えがたく、むしろ広い地域にわたり行われた続成作用、特に epigenesis によるものと考えられる。

一方比較的連続性に富む吉井層中部の凝灰岩の変質を見ると、地域的に多少の差異が認められる。即ち碓氷川と鐺川にはさまれる本地域の中央部では比較的著しい沸石化が行なわれているにも拘らず、粘土化は余り進んでいない。然し地域の西部にわたる碓氷川の北西部では沸石化は余り著しくなく、かえつて粘土化が進んでいる。又本地域の東部にあたる鐺川の南東部では沸石化も粘土化も弱く、前述のように金井附近には沸石の全く認められないものもある。これらの凝灰岩はほぼ同一層準のものであるから、原岩の化学成分にはそれ程差異はなかつたものと考えられる。従つてこのような地域による変質鉱物の量比の差や変質物の一部の化学成分の差は堆積環境の相異即ち海底風化の相異によるものと推定される。然しこの問題には未解決の点が多く残されており、今後充分に検討するつもりである。

前にふれたように井戸沢層下部の凝灰質泥岩中に方沸石が含まれ、又井戸沢層上部、福島層及び吉井層の凝灰岩には斜ブチロル沸石と考えられる沸石が含まれる。これらの堆積岩には上記の沸石のほか、火山ガラスの変質鉱物としてモンモリロン石、セラドン石¹⁷⁾、海緑石¹⁸⁾ 及び各種の岩酸塩鉱物が含まれるが、その他の変質鉱物は含まれていない。又長石は新鮮で曹長石化作用をうけていない。従つてこれらの堆積岩の変質は“zeolite facies”の最上部にくる“heulandite-analcime stage”に相当するものと考えられる。

又板鼻層中の安山岩質凝灰岩中には沸石が含まれていない。これは板鼻層の凝灰岩が吉井層以下の凝灰岩と化学組成を異にしているためか或は続成作用中における板鼻層の凝灰岩の温度圧力が沸石の安定領域に達しなかつたためかのいずれかである。然し

Coombs²⁾ は New Zealand の堆積岩中の安山岩質凝灰岩から沸石を報告している。従つて板鼻層の凝灰岩が沸石化されていないのは板鼻層より上部にくる堆積岩類が余り厚くなく、続成作用における板鼻層の凝灰岩の温度圧力が“zeolite facies”まで達しなかつたものと推定される。このことは吉井層中のものでもその一部は沸石が形成されていない事実からも考えられる。

7. 総 括

1. 群馬県鐮川碓氷川地域の第三紀層中にはさまれる酸性凝灰岩には火山ガラスの変質物として沸石が広い範囲に産出する。
2. この沸石は微細な柱状結晶をなし平均屈折率は 1.484 である。
3. 粉末X線廻折図は斜ブチロル沸石及び輝沸石のそれと類似するが、むしろ斜ブチロル沸石に近い。700°C 10 時間加熱試料でもなお明瞭な沸石のX線廻折線を示す。
4. 示差熱分析曲線は 150°~300°C に巾の広い吸熱ピークを示すのみで、斜ブチロル沸石のそれと一致する。
5. 以上の諸性質から、この沸石は斜ブチロル沸石に最も近いものと考ええる。
6. この沸石及び共生する他の変質鉱物から、凝灰岩をはさむこの地域の第三紀層は“zeolite facies”の最上部に相当する。

この研究にあたり、終始御指導をいただいた東北大学河野義礼教授、大森啓一教授及び加藤磐雄助教授に深い感謝の意を表する。又種々有益なる御助言をいただいた東京教育大学須藤俊男教授、東京大学岩生周一教授及び大阪大学小泉光恵助教授に厚く御礼を申し上げる。

引 用 文 献

- 1) Deffeyes, K. S., Jour. Sed. Petro., **29**, 602~609, 1959.
- 2) Coombs, O. S., Ellis, A. J. and Fyfe, W. S., Geochim. Cosmochim. Acta, **17**, 53~107, 1959.
- 3) Hayashi, H. and Sudo, T., Min. Jour., **2**, 196~199, 1957.
- 4) 木崎喜雄, 粘土科学の進歩 (2), 146~156, 1960.
- 5) 藤本治義, 小林学, 地質, **45**, 205~226, 1938.
- 6) 藤本治義, 関東地方, 1951.
- 7) 渡部景隆, 地質, **58**, 523~528, 1952.
- 8) 金原均二, 地学, **50**, 535~540, 1938.
- 9) 石和田靖章, 石油技誌, **13**, 41~50, 1948.
- 10) 本島公司, 地調月報, **8**, 23~40, 1957.
- 11) Mumpton, F. A., Am. Min., **45**, 351~369, 1960.
- 12) 小泉光恵, 桐山良一, 鉱物, **1**, 334~343, 1954.
- 13) Mason, B. and Sand, L. B., Am. Min., **45**, 341~350, 1960.
- 14) Pirsson, W. V., Am. Jour. Sci., **40**, 232~237, 1890.
- 15) Schaller, W. T., Am. Min., **17**, 128~134, 1932.
- 16) Hey, M. H. and Bannister, F. A., Min. Mag., **23**, 556~559, 1934.
- 17) 木崎喜雄, 粘土科学の進歩 (3) (印刷中)
- 18) 木崎喜雄, 岩鉱, **44**, 72, 1960.