佐賀県東松浦玄武岩中の晶洞鉱物*

AMYGDAL MINERALS IN THE HIGASHI-MATSUURA BASALTS
SAGA PREFECTURE, JAPAN

石 橋 澄 (Kiyoshi Ishibashi)**

Several kinds of amygdale minerals are found in the Higashi-matsuura basalts near Karatsu city, Saga Prefecture. The mineral paragenesis of twenty eight localities is listed. Among the localities, the chabazite and calcite are the most common minerals in this area. Although some other zeolites and clay minerals are observed in several druses. The crystallization sequence of the amygdale minerals is manifest according to the overgrowth of several minerals from the wall of the cavities towards the center. At first calcite and chabazite are crystallized and then herscherite, thomsonite and natrolite follow and next β -sepiolite, talc and nontronite are formed. At last illite, montmorillonite and halloysite are crystallized.

New chemical analyses of calcite, Mn-calcite, chabazite, herscherite, thomsonite, natrolite, β -sepiolite and halloysite as well as optical properties and x-ray data are presented. Some discussions concerning the chemical composition of host rocks and their zeolites are made in this paper.

1. ま え が き

佐賀県唐津市附近に広く分布する東松浦玄武岩類の岩石化学的研究はすでに青木 (1958), Aoki (1959), Oji (1961), 松本 (1960, 1961), Ishibashi (1970) および石橋 (1971a) 等によって詳細な検討がなされている。またこの附近の玄武岩類に伴う晶洞造岩鉱物については太田 (1958a, b), Fukuyama (1961) 及び石橋 (1962) 等の報告がある。この他玄武岩の晶洞には前述の晶洞造岩鉱物の他玄武岩流出後の後期熱水作用の結果生成したと考えられる種々の沸石類, 炭酸塩鉱物 (Iwasaki *et al.*, 1956) および粘土鉱物が産出する。晶洞鉱物は孔隙の壁面から内側に向かって明瞭な殻状構造を呈して生成しているので同一晶洞中で各々の鉱物の晶出順序が明瞭に観察出来る。産出する鉱物は明瞭な結晶面を示すものから粒状, 粉状~土状等種々の形態を示す。この報告では晶洞鉱物のうち特に沸石類および炭酸塩鉱物についてその産状・鉱物の共生関係, 光学的性質, X線回折および化学分析の結果を報告する。また本研究の過程で発見された β -セピオライトは玄武岩の晶洞鉱物としては新産例であるので, そのことについても多少ふれてみたい。この研究を行なうに当り福岡教育大学の輿政共教授およ

び九州大学理学部の渡辺隆博士には β -セピオライトについて, 九州大学生産科学研究所の林正雄博士には晶洞粘土鉱物について御教示をいただいた。X線回折は九州大学生産科学研究所の山崎達雄教授の御好意により使用することが出来た。以上の方々に対し深く感謝の意を表わす。

2. 晶洞および晶洞鉱物の産状

東松浦半島地域に分布する玄武岩類は前後5回の活動が認められており (小林ら, 1955, 1956; 青木, 1958; 石橋, 1971) その活動の時代は Pliocene-Pleistocene とされている。玄武岩中の晶洞および晶洞鉱物は少量であるならば噴出時期に関係なく不偏的に含まれている。特に下部の玄武岩類 (第1, 2, 3期の熔岩流) には多量に含まれる。また同一熔岩流であっても熔岩の噴出口と考えられる岩脈や岩頭の附近や, それらが現在直接観察されなくても厚いスコリヤが分布する地域に特に多量の晶洞鉱物が産出する傾向がある。晶洞の形態は第2, 4, 5期の熔岩流のものと第1, 3期の熔岩流とでは著しい差異がある。すなわち前者は単純な孔隙 (vesicular cavity) で多少流理方向に引き延ばされているが孔隙の

* 1972年4月地質学会総会 (千葉大学) に於て講演

** 九州大学理学部地質学教室

(昭和49年4月2日受理)

Fig. 1: Occurrence of amygdale minerals and cavity of basalt.

- A: Occurrence of a pipe rich in cavities showing a section parallel to the elongation. The pipe continued as long as five meters from top to bottom.
- B: Occurrence of titan-augite in the cavities of olivine dolerite.
- C: Occurrence of transparent chabazite (simple rhombohedron) and β -sepiolite (botrioidal shape).
- D: Chabazite showing complex twins.
- E: Occurrence of ball shape thomsonite.
- F: Occurrence of natrolite.

壁面は比較的スムーズであるのに対し後者は粗粒緻密な岩石が熔岩の節理と略平行に 0.5~3cm 位の多孔質部分が多数集合しほぼ円筒状をなして長く上下に連なってほぼ直立しており然も地表に抜けていないものも観察され

る(第1図A)。また晶洞の壁面は極めて凹凸に富み母岩の石基部分が晶洞に向って漸次粗大化し孔隙に突出したような状態を示している(第1図B)。しかしながら晶洞附近の母岩の変質はいずれの場合も余り認めること

Fig. 2: Locality of amygdale minerals from the Higashi-matsuura area, Japan.

は出来ない。東松浦玄武岩中に産出する晶洞鉱物の生成時期は明瞭な次の2つの時期に区分することが出来る。

晶洞鉱物	晶洞造岩鉱物
	(熔岩の固結とはほぼ同時期に生成)
	斜長石, アノソクレス, クリストパル石, チタン普通輝石, エジル普通輝石, パーガス 閃石, イルメナイト
	晶洞沸石類
	(熔岩固結後の後期熱水作用で生成)
	沸石類, 方解石類, 粘土鉱物類

前にも述べたように東松浦半島地域には5期にわたり玄武岩類の活動が認められているが、そのうちの第1, 3期の熔岩流には大量の晶洞造岩鉱物とごく少量の晶洞沸石類が産出する。これに対し第2, 4, 5期の熔岩流には晶洞造岩鉱物の産出はほとんどなく(例外的に花崗岩等の捕獲岩が含まれる部分に金雲母が生成していることがある)大量の晶洞沸石類が産出する。

晶洞鉱物が大量に産出する地点では産出鉱物の種類も多いが、産出鉱物の量が少なくなると産出する鉱物の種類も減少する。第2図は東松浦玄武岩中の晶洞鉱物の主要産地を示している。また第1表は第2図に示す主要産地に於ける産出鉱物を示している。第1表から明らかな

ように方解石-菱沸石組合せは東松浦半島地域のどの時期の玄武岩にも普遍的に認められる共生関係である。その他の鉱物については産出場所によって産出鉱物の種類が異なっている。晶洞造岩鉱物の主要産地は第1表および第2図から明かなように切木村湯野尾(第2図 No. 20, 21, 22) 附近に分布する粗粒玄武岩に含まれるもので、すでに杉(1951), 太田(1958a, 1958b) および石橋(1962)等の報告があるので省略する。一方晶洞沸石類は第2図に示すように多くの産出地点がある。そのなかでも特に唐津市岩野(第2図 No. 12, 13)に於て最も大量に然も産出鉱物の種類も多く(第1表 No. 12, 13) 東松浦半島地域の晶洞沸石類の産地の代表として取り扱えるものとする。以下その結果を報告する。

3. 各鉱物の記載

A. ハロイサイト

ハロイサイトは淡褐色で粉状~土状を呈しており一般に極めて軟弱であり玄武岩の割目や晶洞に無定形をなして産出する。後述するヘルセライトとは硬度の点で野外でも区別することが出来る。光学顕微鏡で屈折率($N_D = 1.535$)以外は認定不可能であったのでX線を用いて同定した。主な粉末X線反射ピークは 10.22, 4.41, 3.58,

Table 1. The assemblage of amygdale minerals in the Higashi-matsuura basalts from the several localities.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Plagioclase																				●	●	●	●	●	●	●	●	●
Anorthoclase																				○	●	●	●	●	●	●	●	●
Titan-augite																					○	○	○	○	○	○	○	○
Ilmenite	○									●										●		○	○	○	○	○	○	○
Pargasite		●								●											●	●	●	●	●	●	●	●
Phlogopite	●						●			○							●											
Calcite		●	●	○	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●			○	●	○	○	●	●	○	○	○
Mn-calcite																												
Analcime												●			●													
Natrolite		●										●	●	●	●													
Thomsonite			●									●	○			●												
Chabazite (Herschelite)	●		●	○	○	●	●	●		●	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
β-sepiolite												●																
Talc												●	●															
Nontronite														●						●								
Montmorillonite						●						●	○	●	○				●	●	●							
Illite						●					●																	
Halloysite								●				○																

Relatively {
 ● Small
 ○ Medium
 ● Large
 } amount

The numbers are the same as in Fig. 2.

3.84, 2.56Å であった。X線回折に用いた同一試料について化学分析を行なった結果は第2表に示す。ハロイサイトの化学式は一般に $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で示されるが、第2表の分析値から計算した化学式は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{SiO}_2 \cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$ で示されハロイサイトの一般式によく一致している。

Table 2. Chemical composition and molecular ratios of halloysite.

SiO ₂	38.14	When Al ₂ O ₃ =1.000		
TiO ₂	0.131			
Al ₂ O ₃	34.27			
Fe ₂ O ₃	0.92			
FeO	0.03			
MnO	0.031		SiO ₂	1.89
MgO	0.081		H ₂ O	4.25
CaO	0.15			
Na ₂ O	0.22			
K ₂ O	0.19			
H ₂ O+ }	25.69			
H ₂ O- }				
P ₂ O ₅	0.059			
SrO	0.001			
Total	99.913			

B. β-セピオライト

β-セピオライトは白色～淡緑色を示し土状～粉状又は仏頭状～皮革状をなしており比較的軟弱である。α-セピオライトに特有な針状結晶は認められない。幾つかの晶洞では少量のブルーサイトやタルクと共生している。同じ晶洞内でしばしば無色透明な菱沸石（Caに富む菱沸石）と共生しているが常にβ-セピオライトの方が菱沸石よりも後期に生成している。出来るだけ不純物を含まないように手選を行ない更にマグネチックセパレーターを用いて試料を調製したが少量の菱沸石とタルクの混入は避けることは出来なかった。第3図はβ-セピオライトの粉末X線回折ピークのパターンを示す。比較のため Muchi *et al.*, (1965) によって研究された結晶度の悪いα-セピオライトの回折パターンも同時に示している。第3図から明らかなように岩野産β-セピオライトはα-セピオライトに特徴的な(110)のピークは極めて弱く、更に(131), (371)のピークも著しく弱く、しかもピークの間も広がっている (Nagy *et al.*, 1955)。X線回折に用いた試料と同一のものを用いて化学分析を行なった結果は第3表に示す。セピオライトの化学式は次の2つの式が提案されている (Nagy *et al.*,

Fig. 3. X-ray powder pattern of sepiolites.

A: Poorly crystallized α-sepiolite (Muchi *et al.*, 1965)

B: β-sepiolite from Iwano (This paper).

Table 3. Chemical composition and atomic ratios of β-sepiolite.

SiO ₂	51.58	Si	10.63	11.14	$\alpha = 1.518$ $\gamma = 1.522$
TiO ₂	0.01	Al	0.44		
Al ₂ O ₃	1.77	Fe	0.07		
Fe ₂ O ₃	0.50	Mn 0.09 Mg 7.21 Ca 0.59 Na 0.07 K 0.07	7.93		
FeO	0.00				
MnO	0.51				
MgO	23.30				
CaO	2.74				
Na ₂ O	0.20				
K ₂ O	0.32				
H ₂ O+	7.04	O=30.00			
H ₂ O-	12.61	H ₂ O	13.50		
P ₂ O ₅	0.00				
Total	100.121				

1955)。

第3表より O=30 として計算した岩野産β-セピオライトは (Si, Al, Fe)_{11.14}(Mn, Mg, Ca, Na, K)_{7.93}O_{30.00}(OH)₄(OH₂)₄·7.50H₂O で示され、セピオライトの一般式のうち後者 (b) の化学式によく一致している。

C. ヘルセライト

ヘルセライトは菱沸石の Ca を Na で置換したもので

あり、菱沸石として一括して取り扱ってもよかったが後で述べるように菱沸石とは産出時期が明瞭に異なるので別項として取扱う。

ヘルセライトはしばしば玄武岩質熔岩等がパラゴナイト化作用を受けるときしばしば生成されているが、岩野に於ては玄武岩の割目や孔隙・晶洞を充填して産出する。ヘルセライトは一般に帯褐色～淡チヨコレート色を示し緻密堅硬な無定形集合物である。風雨にさらされると細粉化しハロイサイト状鉱物に変化する。鏡下では微細な短柱状～方状結晶が観察される。またしばしば双晶をなしているものも存在する。不純物を出来る限り除去した試料について化学分析を行なった結果は第4表に示す。同時に $O=72.00$ としたときのヘルセライトの原子比も示してある。第4表から明らかなように岩野産ヘルセライトの化学式は $(Si, Al)_{35.23}(Ti, Fe^{+3}, Fe, Mg, Ca, Na, K)_{12.91}O_{72.00} \cdot 37.02H_2O$ で示され菱沸石の化学式 $Z_{36}X_{12}O_{72} \cdot 36H_2O$ と良く一致しておりしかも $Na > Ca$ で示されるヘルセライトである。化学分析に用いた試料と同一のものを用いて粉末X線回折を行なった。その結果は次に述べる菱沸石の結果と共に第6表に示す。

Table 4. Chemical composition and atomic ratios of herscherite.

SiO ₂	42.41	Si	22.26	} 35.23	$\alpha = 1.484$ $\gamma = 1.488$ 2 V (-) small S.G. = 2.09
TiO ₂	0.09	Al	12.97		
Al ₂ O ₃	21.04				
Fe ₂ O ₃	1.18	Ti	0.03	} 12.91	
FeO	0.08	Fe	0.50		
MnO	0.00	Fe	0.03		
MgO	0.49	Mg	0.76		
CaO	3.59	Ca	2.02		
Na ₂ O	8.16	Na	8.31		
K ₂ O	1.91	K	1.26		
H ₂ O ₊	} 21.17	O = 72.00			
H ₂ O-					
P ₂ O ₅	0.049				
Total	100.169	H ₂ O	37.02		

D. 菱沸石

菱沸石は通常 1~4mm の菱面体結晶を呈し、白色～無色透明でガラス光沢を有す。結晶は主として $r(10\bar{1}1) \cdot r'(1101)$ 面からなる六面体結晶が主であるが、 $e(01\bar{1}2) \cdot s(11\bar{2}1)$ 面を有するものも認められる (第1図C)。また非常に稀であるが $C(0001)$ 面を有し phacolite 様結晶も存在する (第1図D)。しばしば透入双晶をなすものや数個の結晶が接合した複雑な双晶を示すものも存在

Table 5. Chemical composition and atomic ratios of chabazite.

SiO ₂	46.39	Si 23.433	} 35.256	$\alpha = 1.485$ $\gamma = 1.493$ 2 V (-) 18' S.G. = 2.12
TiO ₂	0.00	Al 11.823		
Al ₂ O ₃	19.92			
Fe ₂ O ₃	0.02	Mg 0.021	} 6.388	
FeO	n.d.	Ca 4.972		
MnO	0.00	Na 0.546		
MgO	0.29	K 0.849		
CaO	9.22			
Na ₂ O	0.55	O = 72.000		
K ₂ O	1.27			
H ₂ O ₊	15.98	H ₂ O 37.439		
H ₂ O ₋	6.25			
P ₂ O ₅	0.00			
Total	99.89			

する。菱面体結晶でしばしば $r(10\bar{1}1)$ および $r'(1101)$ 面上に稜線に平行な条線が存在するものが認められる。

無色透明な菱沸石の結晶を鏡下で分離し、X線および化学分析の試料とした。化学分析の結果は比重・屈折率と共に第5表に示す。同時に $O=72.00$ とした時の各元素の原子比も示してある。前にも述べたように菱沸石の化学式は一般に $Z_{36}X_6O_{72} \cdot 36H_2O$ で示されるが、分析された菱沸石は $(Si, Al)_{35.27}(Mg, Ca, Na, K)_{6.39}O_{72.00} \cdot 37.44H_2O$ で示され菱沸石の化学式に良く一致していると共に Ca に富む種類である。粉末X線回折の結果は前述のヘルセライトと共に第6表に示す。ヘルセライトと菱沸石は $Ca \rightleftharpoons 2Na$ の置換が大巾に行なわれているにもかかわらず第6表に示すようにX線回折ピークのパターンはお互に良く類似している。

E. トムソン沸石

トムソン沸石はしばしばヘルセライトと共生して産出する。色は淡褐色～淡チヨコレート色を示しているがヘルセライトよりも少し透明感がある。しばしば 2~3mm の球状を呈し母岩には着生せず晶洞中に分散している (第1図E)。産出は菱沸石やヘルセライトに比べて著るしく少量である。ヘルセライトと共生するものはお互を分離するのは困難であった。球状を示すトムソン沸石の不純物は大部分球の表面に附着しており内部にはほとんど含まれていない。このため球状のトムソン沸石を水と共にピーカーに入れマグネチックスターラーを用いて 10~20 分間攪拌し水洗した後風乾し更に双眼顕微鏡下で手選により試料を分離しX線および化学分析に使用した。化学分析の結果は第7表に示す。同時に $O=80.00$ としたときの各元素の原子比も示してある。トム

Table 6. X-ray powder data of chabazite and herscherite.

Chabazite			Herscherite		
I	2 θ	d (Å)	I	2 θ	d (Å)
90	9.41	9.39	80	9.38	9.42
20	12.8	6.91	15	12.8	6.91
10	13.9	6.37			
20	15.9	5.57	25	15.9	5.57
10	17.6	5.03	40	17.5	5.06
25	19.0	4.67	25	18.8	4.72
100	20.6	4.31	75	20.4	4.35
5	22.3	3.98	20	22.2	4.00
15	22.9	3.88	50	22.8	3.90
25	24.7	3.60	50	24.4	3.64
25	25.8	3.45	30	25.7	3.46
5	27.5	3.24	15	27.4	3.25
20	28.0	3.18	20	27.8	3.21
			5	28.2	3.16
10	29.4	3.03			
100	30.5	2.93	100	30.4	2.94
25	30.8	2.90	60	30.7	2.91
5	32.2	2.78	10	32.1	2.79
10	33.3	2.69	20	33.1	2.70
35	34.4	2.61	30	34.2	2.62
			10	34.6	2.59
25	35.8	2.51	40	35.6	2.52
			8	38.7	2.32
2	39.2	2.30	10	39.0	2.31
			10	41.5	2.17
			5	42.2	2.14
7	43.2	2.09	30	43.0	2.10
			5	43.6	2.07
			5	44.4	2.04
			5	46.3	1.96
2	47.5	1.91	10	47.3	1.92
15	48.7	1.87	15	48.3	1.88
15	50.5	1.81	30	50.1	1.82
5	51.6	1.79	5	51.3	1.78
50	53.1	1.72	30	52.8	1.73
2	54.1	1.69	10	53.7	1.71
			10	54.4	1.69
			15	55.6	1.65
			15	58.9	1.57
15	59.2	1.56			

Conditions: Cu K α , Ni-filter. 40 KV, 20 mA.
 Count full scale 4000 c/sec Time
 constant 1 second. Scanning speed
 1°/min. Chart speed 10 mm/min.
 Slits 1-0.15-1

Table 7. Chemical composition and atomic ratios of thomsonite.

SiO ₂	38.95	Si	20.859	} 39.693	$\alpha = 1.530$ $\gamma = 1.543$ S.G. = 2.35
TiO ₂	0.01	Al	18.641		
Al ₂ O ₃	29.59	Fe	0.193		
Fe ₂ O ₃	0.38			} 12.085	
FeO	0.00	Mg	0.225		
MnO	0.01	Ca	7.746		
MgO	0.29	Na	4.050		
CaO	13.46	K	0.064		
Na ₂ O	3.92			} O = 80.00	
K ₂ O	0.12				
H ₂ O+	12.11				
H ₂ O-	1.10	H ₂ O	23.591		
P ₂ O ₅	0.01				
Total	99.94				

Table 8. X-ray powder data of thomsonite.

I	2 θ	d (Å)
10	9.50	9.30
80	13.5	6.55
20	15.0	5.90
100	19.1	4.64
30	20.3	4.37
40	21.5	4.13
40	25.4	3.50
15	27.2	3.28
30	28.0	3.18
50	30.4	2.94
90	31.3	2.86
10	32.0	2.79
80	33.5	2.67
20	34.8	2.58
20	37.0	2.43
20	40.0	2.25
40	41.4	2.18
10	42.5	2.13
10	43.8	2.07
10	46.5	1.95
30	50.3	1.81
20	53.3	1.72
30	63.5	1.46

The conditions are the same as in table 6.

ソソ沸石の化学式は一般に $X_{12}Z_{40}O_{80} \cdot 24H_2O$ で示されるが第7表から明らかなように岩野産トムソン沸石の化学式は $(Mg, Ca, Na, K)_{12.09}(Si, Al, Fe^{+2})_{30.89}O_{80.00} \cdot$

23.59 H₂O で示されトムソン沸石の一般式と良く一致している。第8表はトムソン沸石の粉末X線回折の結果を示している。この値はASTMカードのトムソン沸石の値と良く一致している。

F. ソーダ沸石

ソーダ沸石は径2~6mmの半球状をなしてヘルセライトの上に着生して産出(第1図F)するが、その量は極めて少ない。結晶は通常白色不透明である。一部には酸化鉄等により汚染され褐色を呈するものも認められる。風雨にさらされると白濁し細粉化する。ソーダ沸石は余り不純物を含んでいないので半球状のものを母岩から外し、50~60メッシュ位に破碎し、水洗、乾燥後マグネチックセパレーターを用いて試料を調製した。第9表に岩野産ソーダ沸石の化学分析値とO=80.00とした時の各元素の原子比を示している。ソーダ沸石の化学式は一般にX₁₆Z₄₀O₈₀・16H₂Oで示されるが、第9表から明らかのように岩野産ソーダ沸石は(Mg, Ca, Na, K)_{16.72}(Si, Al, Fe⁺³)_{40.06}O_{80.00}・16.09H₂Oで示されソーダ沸石の一般式と良く一致している。第10表は岩野産ソーダ沸石の粉末X線回折データを示している。この値は桐山ら(1957)および橋本(1960)によって研究されたソーダ沸石の値と良く一致している。

G. 方解石及びマンガン方解石

東松浦玄武岩中に産する方解石は大部分が犬牙状を呈し白色不透明~無色半透明の結晶である。第10表に示すようにマンガン方解石と言ってもMnOを約0.5%程度含んでいるのみでほとんど着色は認められない。このため野外で区別することは困難である。Iwasaki, *et al.*, (1956)は伊万里市附近の玄武岩の晶洞から方解石、マ

Table 9. Chemical composition and atomic ratios of natrolite.

SiO ₂	47.21	Si 23.94	} 40.06	$\alpha = 1.478$ $\beta = 1.480 - 1.482$ $\gamma = 1.489$ S.G. = 2.25	
TiO ₂	0.00	Al 16.06			
Al ₂ O ₃	26.94	Fe 0.06			
Fe ₂ O ₃	0.18		} 15.72		
FeO	nd.	Mg 0.09			
MnO	0.00	Ca 0.06			
MgO	0.11	Na 15.51			
CaO	0.13	K 0.06			
Na ₂ O	15.79		} O = 80.00		
K ₂ O	0.06				
H ₂ O+ }	9.53	H ₂ O 16.09			
H ₂ O- }					
P ₂ O ₅	<0.01				
Total	99.82				

Table 10. X-ray powder data of natrolite.

1	2 θ	d (Å)
80	13.6	6.51
20	15.1	5.86
20	18.9	4.69
100	19.2	4.62
30	20.3	4.37
70	21.5	4.13
5	23.5	3.78
5	24.6	3.62
20	25.4	3.50
30	27.2	3.28
35	28.1	3.17
6	28.9	3.09
50	30.6	2.92
65	31.3	2.86
10	32.1	2.79
45	33.5	2.67
10	34.9	2.57
10	37.0	2.43
3	38.9	2.31
15	40.0	2.25
15	40.1	2.25
70	41.4	2.18
10	42.5	2.13
20	43.8	2.07
5	46.5	1.95
30	50.3	1.81
25	53.3	1.72
20	63.6	1.46

The conditions are the same as in table 6.

ンガン方解石、菱鉄鉱等の産出を報告しているが、岩野に於てはFeCO₃分子を0.5%以上含む炭酸塩鉱物は見出してない。第11表は白色半透明のマンガン方解石と無色半透明の方解石の化学分析の結果を示している。同時にO=6.00としたときの各元素の原子比も示されている。第11表から明らかのようにマンガン方解石および方解石の化学式はそれぞれ(Fe, Mn, Mg, Ca, Na)_{1.919}C_{2.041}O_{6.000}および(Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K)_{1.927}C_{2.038}O_{6.00}で示され方解石の化学式と良く一致している。マンガン方解石と方解石の晶出時期は岩野に於ては明らかでない。しかしながら伊万里市附近の玄武岩(Iwasaki, *et al.*, 1956)および横野川の安山岩(石橋, 1971b)等の産状から類推するとマンガン方解石の方が早期晶出鉱物かも知れない。

H. その他の鉱物

Table 11. Chemical composition and atomic ratios of calcite and Mn-calcite.

Mn-calcite			
Fe ₂ O ₃	0.181	Fe	0.004
FeO	nd.	Mn	0.014
MnO	0.51	Mg	0.012
MgO	0.22	Ca	1.885
CaO	53.38	K	0.004
Na ₂ O	0.04		
K ₂ O	0.08	C	2.041
CO ₂	45.42		
Total	99.831	O	6.000
Calcite			
Fe ₂ O ₃	0.135	Fe	0.004
FeO	nd.	Mn	0.006
MnO	0.19	Mg	0.004
MgO	0.07	Ca	1.905
Ca	53.87	Na	0.004
Na ₂ O	0.05	K	0.004
K ₂ O	0.07		
CO ₂	45.29	C	2.038
Total	99.675	O	6.000

上記記載した晶洞鉱物の他、産出が極めて少量であったり、分離が不可能であったため化学組成が決定出来なかった鉱物がある。これらは混合試料を用いて粉末X線回折ピークから次のような鉱物が認定出来た。すなわちモンモリロン石、ノントロナイト、イライト、タルクおよび方沸石の各鉱物であるが詳細は省略する。

4. 東松浦玄武岩中の晶洞鉱物に関する2・3の問題点

A. β -セピオライト

現在迄報告されているセピオライトの産状は大別すると次の2つに区分出来る。

- 蛇紋岩に伴なうもの (村岡ら, 1958; Muchi, 1965)。
- 石灰岩-苦灰岩に伴なうもの (高橋, 1966; Hayase *et al.*, 1970)。

またセピオライトには結晶度が良好で明瞭な繊維状〜りん片状を呈しX線粉末回折で鋭い (110) の回折ピークを与えるものを α -セピオライトと称し、これに対して結晶度が悪く弱いりん片状〜非結晶に近く粉末X線回折で (110) の回折ピークが著しく弱く然も巾が広がっているものを β -セピオライトと呼び2つの変種がある

ことが知られている。第3図に示すように岩野産 β -セピオライトの (110), (131) および (371) の反射はいずれも Muchi (1965) の "poorly-crystallized" セピオライトよりも弱く然もピークの中も広がっている。特に (110) のピークに於てその傾向が著しい。鏡下では α -セピオライトに特有な繊維状結晶は認められず、弱いりん片状を示し屈折率 $\alpha=1.518$, $\gamma=1.522$, $\gamma-\alpha=0.004$ であり、 α -セピオライトに比べると屈折率および復屈折の双方とも低下している。このような事から岩野産セピオライトは β -セピオライトであると同定した。 β -セピオライトが玄武岩の晶洞から産出することは極めて稀な産例である。しかしながら晶出順序に多少の前後はあるにせよ方解石類やタルク等の鉱物と共生していることから考えるとその生成環境は蛇紋岩または石灰岩-苦灰岩に伴なうセピオライトの生成条件と類似したような条件下で玄武岩に由来する後期熱水から β -セピオライトが沈積したものと考えられる。山陰および北九州附近には東松浦玄武岩類とほぼ同時期に噴出したアルカリ玄武岩類が広く分布しており、これらの晶洞からも岩野と同様に β -セピオライトの産出が期待される。

B. 菱沸石-ヘルセライト

第4表および第5表から明らかなように、岩野産菱沸石とヘルセライトとは化学組成が著しく異なっており $\text{Ca} \rightleftharpoons 2\text{Na}$ の置換が著しく行なわれていることを示している。しかしながら岩野に於て菱沸石とヘルセライトの中間的組成を示すような鉱物は未だ見出してない。また数多くの晶洞についてそれらの鉱物の晶出時期を調べても常に菱沸石が早期晶出相でありヘルセライトはその後に晶出している。以上のような事から岩野に於ける菱沸石-ヘルセライト系の $\text{Ca} \rightleftharpoons 2\text{Na}$ の置換関係は不連続であったと推定出来る。このように菱沸石とヘルセライトとの間の化学組成が著しく異なっているにもかかわらず第6表に示すように粉末X線回折ピークのパターンはお互に良く一致している。しかしながら良く検討してみると菱沸石には面間距離 $d=3.04\text{\AA}$ ($2\theta=29.4^\circ$) 附近にシャープなピークが認められるのに対しヘルセライトには認めることが出来ない (第6表)。なお当地域以外に産出する菱沸石の粉末X線回折ピークを調べてみるといずれも面間距離 $d=3.04\text{\AA}$ ($2\theta=29.4^\circ$) 附近に明瞭な単独のピークが認められる。この点については目下検討中であるので他の機会にゆずる。菱沸石-ヘルセライト系でその光軸角はほぼ $0^\circ \sim 40^\circ$ 位迄変化し正号結晶の場合と負号結晶の場合の両方が存在することが知られている。岩野産菱沸石およびヘルセライトはいずれも負号結晶であり光軸角は菱沸石で 18° でありヘルセライトは結晶が微細なためコンスコープで光軸角が 15° 以

下であることは確実であるが測定することは出来なかった。このような差異についても他産地のものと併せ検討の必要がある。

C. 東松浦玄武岩中の晶洞鉱物の晶出順序

東松浦玄武岩中の晶洞鉱物はその産状、鉱物共生および各鉱物の化学組成から玄武岩マグマに関連をもつ熱水溶液から晶出した事は明らかである。しかしながら晶洞鉱物を作った熱水がどのような化学組成をもっており、それがどのように変化していったかを論ずることは極めて困難である。このため熱水溶液からどのような鉱物がどのような順序で晶出していったかについて考察したい。前にも述べたように玄武岩中の晶洞鉱物は明瞭な境界をもって他の鉱物と接している場合が多いので各々の晶洞についてその生成順序は明確に観察することが出来る。微細なものについては薄片を用い鏡下に於てお互の包有関係を観察した。その結果は第12表に示す。このような晶洞鉱物の晶出順序は Harada *et al.*, (1967) によって研究された間瀬の晶洞鉱物の晶出順序のうちトムソン沸石→ゴンナド沸石→ソーダ沸石→方沸石のタイプと一致するものと考えられる。

D. 晶洞鉱物と母岩との関係

Coombs *et al.*, (1959) は沸石相に於ける沸石鉱物の

Table 12. Order of crystallization of amygdale minerals from the Iwano.

later stage ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ Early stage	(Montmorillonite)
	(Illite)
	Halloysite
	↑ — Wethering ? —
	(Nontronite)
	(Talc)
	β-sepiolite
	↑
	(Analcime)
	↑
	Natrolite
	↑
	Thomsonite
	↑
	Herschelite
	↑
	Chabazite
	↑
	Calcite
	Mn-calcite

Hydrothermal water related
basalt magma

The minerals in parenthesis are determined only by x-ray powder method.

共生関係は母岩の化学組成と密接な関連があることを述べている。このことが火山岩の中に産する晶洞鉱物にも認めることが出来るかを検討するために横野川黒雲母安山岩中の晶洞鉱物(石橋, 1971b)と本研究で取り扱った玄武岩中の晶洞鉱物を比較する。各々の母岩の化学組成は第13表に示す。第4図は横野川および東松浦産晶洞鉱物の化学組成を $(Ca, Mg, Na_2, K_2) - 2SiO_2 - 2H_2O$ 図に点示したものである。第4図から明らかなように東松浦産晶洞鉱物はソーダ沸石を除いてすべて LL' 線よ

Table 13. Chemical composition of host rocks.

No.	1	2
SiO ₂	48.52	70.06
TiO ₂	1.96	0.18
Al ₂ O ₃	16.38	14.26
Fe ₂ O ₃	3.19	1.15
FeO	6.73	1.96
MnO	0.17	0.12
MgO	7.72	1.41
CaO	9.03	2.78
Na ₂ O	3.11	4.01
K ₂ O	1.38	2.56
H ₂ O ⁺	0.27	1.33
H ₂ O ⁻	0.42	0.30
P ₂ O ₅	0.31	0.09
Total	100.19	100.26

No. 1: Basaltic rock from the Iwano

No. 2: Biotite andesite from the Makinokawa

Fig. 4. Plot of zeolites in $2H_2O - 2SiO_2 - (Ca, Mg, Na_2, K_2)$ diagram. Boundary lines (a, b) and areas (A, B, C) are referred to Coombs *et al.* (1959)

Fig. 5. Variation of chemical composition and trends of crystallization of zeolites from the Iwano and the Makinokawa.

り左方に点示される。一方榎野川産晶洞鉱物は魚眼石を除き大部分 LL' 線より右の方に点示されている。すなわち SiO_2 に富んだ母岩に産する晶洞鉱物は SiO_2 に乏しい母岩の中に産する晶洞鉱物よりも SiO_2 に富んだ晶洞鉱物が生成されることを示している。このようなことは Coombs *et al.*, (1959) が指摘したと同様なことが火山岩の晶洞鉱物にも言えることを示している。第5図は基本的には第4図と同じであるが、晶洞鉱物の晶出順序に従って線で結んである。第5図から明らかなように榎野川産晶洞鉱物は早期に H_2O に乏しい鉱物が晶出し順次 $P \rightarrow P'$ の方向をたどり晩期に H_2O に富んだ鉱物を晶出している。これに対し東松浦産晶洞鉱物は早期に H_2O に富む鉱物が出現し順次 $E \rightarrow E'$ の方向をたどり晩期には H_2O に乏しい鉱物が晶出している。このように早期に H_2O に富む鉱物が出現に晩期になるに従って H_2O に乏しい鉱物が生成されることは Harada *et al.*, (1967), Harada *et al.*, (1968) および吉田・歌田(1968) が示した晶洞鉱物の晶出順序からも伺い知ることが出来る。以上の例はいずれも東松浦玄武岩と同様に熔岩が地表に流出した後はほぼ大気圧下での熱水作用によって晶洞鉱物が生成されたため、生じたものと考えられる。一方榎野川産晶洞鉱物のように早期に H_2O に乏しく晩期に H_2O に富む鉱物が生成されるのは榎野川の黒雲母安山岩は岩脈であるため地下に於て岩脈が固結するとき地表よりも高い水蒸気圧が加はり得る環境で生成されたため $E \rightarrow E'$ とは異なった方向 ($P \rightarrow P'$) をたどったものと考えられる。

引用文献

- 青木謙一郎 (1958), 宍波島及び東松浦半島地域のアルカリ岩の分化, 火山, Ser. 2, 2, 1-16.
- Aoki, K. (1959), Petrology of alkali rocks of the Iki Islands and Higashi-matsuura district, Japan. *Sci. Rept., Tohoku Univ.*, Ser. 3, 6, 261-310.
- Coombs, D.S., Fyfe, W.S. and Taylor, A.M. (1959), The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 17, 53-107.
- Fukuyama, K. (1961), Drusy pigeonite in the olivine basalt from the Senryu-shiratake hill, Nagasaki Prefecture. *Kumamoto Jour. Sci.*, 4, 18-24.
- Harada, K., Iwamoto, S. and Kihara, K. (1967), Erionite, phillipsite and gonnardite in the amygdalites of basalt from Maze, Niigata Prefecture, Japan. *Am. Mineral.*, 52, 1785-1794.
- Harada, K., Hara, M. and Nakao, K. (1968), Mineralogical notes on mesolites and scolécites. *Jour. Japan. Assoc. Petr. Min. Econ. Geol.*, 63, 95-108.
- Iwasaki, I., Kokubu, N. and Katsura, T. (1956), Geochemical investigations of volcanoes in Japan; residual magmatic waters in cavities of trachy andesitic basalt in Imari district, Saga Prefecture, Japan. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 29, 379-387.
- 石橋 澄 (1962), 佐賀県東松浦産粗粒玄武岩中のアルカリ輝石, 岩鉱, 47, 213-222.
- Ishibashi, K. (1970), Petrochemical study of basic and ultrabasic inclusions in basaltic rocks from northern Kyushu, Japan. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ.*, 20, 85-146.
- 石橋 澄 (1971a), 東松浦半島地域および生月島産玄武岩類の岩石化学, 九大理研報, 10, 177-221.
- (1971b), 愛媛県久万町榎野川産黒雲母安山岩中の晶洞鉱物, 九大理研報, 11, 55-65.
- 桐山良一, 小泉光恵, 山田勝久, 北垣陸三郎 (1957), 脱水ソーダフッ石の熱水反応, フッ石類の熱水反応 (第4報), 鉱物誌, 3, 107-123.
- 小林 勇, 今井 功, 松井和典 (1956), 5 万分之 1 地質図幅, 同説明書「唐津」「呼子」, 地質調査所.
- 松本健夫 (1960), 杵島地区における松浦玄武岩類, 九大生研報告, 28, 36-73.
- (1961), 北九州松浦玄武岩類の岩石化学的研究, 九大生研報告, 30, 1-99.
- 村岡久志, 漆 秀雄, 高野幸雄, 岡本要八郎 (1958), 福岡県吉川村産セピオライトについて, 鉱物誌, 3, 381-387.
- Muchi, M. and Furusato, I. (1965), A poorly-crystallized sepiolite from the Oeyama nikel mine, Kaya-cho, Yosa-gun, Kyoto

- Prefecture. *Jour. Japan. Assoc. Petr. Min. Econ. Geol.*, **53**, 39-54.
- Nagy, B. and Bradley, W.F. (1955), Sepiolite structure. *Am. Mineral.*, **21**, 202-210.
- Oji, Y. (1961), Petrology of the Cenozoic basaltic rocks of western San-in and northern Kyushu, Japan. *Bull. Fukuoka Univ. Education, special Vol.*, 1-89.
- 太田良平 (1958a), 本邦玄武岩および粗面玄武岩の晶洞 (I), 岩鉱, **42**, 207-215.
- (1958b), 本邦玄武岩および粗面玄武岩の晶洞 (II), 岩鉱, **42**, 285-295.
- 杉 建一 (1951), 山陰並びに北九州の橄欖石玄武岩に伴うトレイ岩における湧成作用の問題. 九大理研報, **3**, 7-12.
- 高橋 博 (1966), 栃木県唐沢鉱山におけるセピオライトの産状. 岩鉱, **56**, 187-190.
- 吉田国夫, 歌田 実 (1968), 大館黒鉱鉱床地域におけるグリーンタフ変質に関する一考察. 鉱山地質, **18**, 333-342.