

## 愛媛県双海町明神山安山岩中の石灰岩レンズから見出されたステラー沸石

皆川鉄雄・江口昌徳・西尾大輔

Stellerite found from limestone lens in Myojin andesite in Futami-Cho, Ehime Prefecture, Shikoku, Japan.

Tetsuo Minakawa, Eguchi Masanori and Daisuke Nishio

### Abstract

Stellerite was found as major constituent mineral in contact of limestone and biotite andesite intruded into Izumi formation near the Median tectonic line at Futami Cho, Iyogun, Ehime Prefecture. It is tabular crystals to several millimeters in length, flattened on (010) with (111), (001) and colorless with vitreous luster, and occurs on grossular-andradite garnet.  $\Delta=2\theta(204)-2\theta(204)$  by X-ray powder diffraction data is estimated to be  $\beta=90\pm 0.05^\circ$  (orthorhombic). Chemical composition by EPMA is  $(\text{Ca}_{1.06}\text{K}_{0.05})_{\Sigma 1.11}\text{Al}_{1.99}(\text{Si}_{6.88}\text{Al}_{0.12})_{\Sigma 7.00}\text{O}_{18}$  (as anhydrous).

### 1. はじめに

多様な産状をなし低温条件下で生成する zeolites は、地球科学的研究を行う上で重要な情報を持つ鉱物として知られている。本邦産沸石に関する鉱物学的検討もこれまで活発に行われており、その代表的な記載学的研究として70年近く前に、新鉱物 yugawaralite (林・桜井, 1935) の報告がなされている。四国における zeolites や共生鉱物の主要な研究において、火山岩中のものは真鍋・増富 (1936) による鷲ノ山産 chabazite, 石橋 (1970, 1971) の久万嶺野川黒雲母安山岩中の apophyllite, zeolites, 皆川・徳田 (1997) による石鎚火山岩中の ferrierite, 皆川 (1997) の高殿産 levynite, 皆川・小田 (1998) による高殿産 zeolites などの報告があ

る。堆積岩中の zeolites については西村他 (1980) により、和泉層群の mordenite-analcime 相が報告されている。また鹿島 (1972) は久万層群中の混成凝灰岩中から clinoptilolite を記載した。変成岩からは石橋 (1981) により三波川帯五良津岩体から natrolite が報告された。また現在検討中であるが、高知県や愛媛県の黒瀬川構造帯の蛇紋岩に伴われるロジン岩からも数種類の zeolites が見出されている。以上のような研究の結果、これまで四国から確認された zeolites は21種に達している。その沸石種および代表的産地を Table 1 に示している。著者らは現在四国産 zeolites の詳細な調査研究を進めているが、今回、安山岩に取り込まれた石灰岩に発達するスカロン中から、四国においては未報告の stellerite を見出したので、産状、共生鉱物、化学的性質等について簡単に報告する。ステラー沸石は Heulandite group の stilbite-stellerite 系に属し、斜方晶系、

\* 愛媛大学理学部地球科学教室

\*\* 愛媛大学理学部地球科学教室学生

Table 1 Zeolites from Shikoku

Analcime	円行寺 (Engyouji), 新浜 (Shinhama), 永木 (Nagaki)
Chabazite-Ca	榎野川 (Makinokawa), 高殿 (Kodono), 鷲ノ山 (Wasinoyama)
Chabazite-K	高殿 (Kodono)
Clinoptilolite	畑野川 (Hatanokawa)
Epistilbite	高殿 (Kodono), 上総 (Kazusa), 鳥形山 (Torigatayama)
Ferrierite-Mg	六部堂 (Rokubudo), 高殿 (Kodono)
Ferrierite-K	上林 (Kanbayasi)
Gismondine	三瓶 (Mikame), 円行寺 (Engyouji)
Harmotome	円行寺 (Engyouji), 工石山 (Kuishiyama), 鏡ダム (Kagamidamu)
Heulandite-Ca	榎野川 (Makinokawa), 高殿 (Kodono), 上総 (Kazusa)
Strontianheulandite	船戸 (Funato)
Barianheulandite	船戸 (Funato), 重信 (Shigenobu)
Laumontite	森上 (Moriage), 高殿 (Kodono), 鳥形山 (Torigatayama)
Levyne-Ca	高殿 (Kodono)
Levyne-Na	高殿 (Kodono)
Mesolite	高殿 (Kodono)
Mordenite-Ca	榎野川 (Makinokawa), 高殿 (Kodono), 末 (Sue)
Natrolite	新浜 (Shinhamama), 榎野川 (Makinokawa), 円行寺 (Engyouji)
Phillipsite-K	小大下島 (Koogejima)
Scolecite	榎野川 (Makinokawa), 高殿 (Kodono),
Stellerite	双海 (Futami)
Stilbite-Ca	榎野川 (Makinokawa), 高殿 (Kodono), 藤野々 (Fujinono)
Thomsonite	新浜 (Shinhamama), 岩子山 (Iwakoyama), 円行寺 (Engyouji)
Strontianthomsonite	伊野 (Ino)

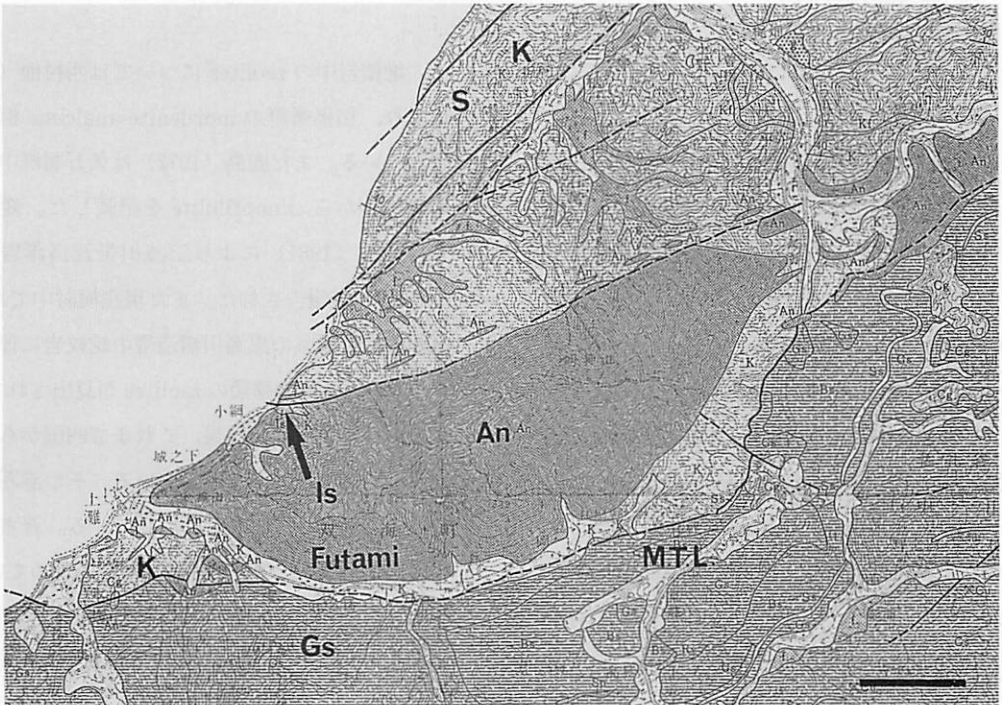


Fig. 1 Geological map of Futami area (Geological society of Matsuyama, 1979)  
 Is: Limestone, An: Andesite, Gs: Green schist, K,S:Izumi formation  
 Scale bar: 1 km

Fmmm,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の鉱物学的特徴を有す (Morozewicz, 1909, Passaglia et al. 1978)。同じ構造を持つ Na 置換体は barrerite として知られている (Passaglia, E., and Pongiluppi, D.1974)。Stilbite-stellerite は束状 (stilbite) をなすか、単結晶 (stellerite) をなすかで識別されているが、肉眼により完全に同定することは難しい。本邦における産地は山梨県初狩 (安山岩割れ目)、京都府大谷鉱山 (玄武岩) が古くから知られている (加藤, 1973)。その他にもかなりの産地があると思われるが、他の zeolites に比べて記載例は多くない。四国産 stilbite-stellerite 系鉱物についても、現在再検討を行っている。

## 2. 双海町明神山黒雲母安山岩と石灰岩

Stellerite を産した石灰岩レンズと接する安山岩は、松山市の西、伊予市大平から明神山を経て双海町上灘海岸に至る東西方向に伸びた紡錘形をなし中央構造線の北に分布している (Fig. 1)。安山岩は

松山付近の中央構造線に沿って貫入している酸性貫入岩と同系列の火山岩と推定される。北は和泉層群に、南は中央構造線を境にし、和泉層群、三波川変成岩と接している。小松・三好 (1998) によれば安山岩は黒雲母、斜長石、石英の斑晶を持ち、斜長石、アルカリ長石、石英の石基からなる完晶質黒雲母デイサイトであり、少量の高温タイプの変成岩ゼノリスを捕獲している。石灰岩レンズは双海町小網の海岸近く、東に延びる小谷に露出している。上流に向かって谷沿いの露頭は和泉砂岩---破碎帯---石灰岩---安山岩へと移って行く。石灰岩体の全容は不明であるが不規則塊状をなす巾10数m程度の小岩体であり、安山岩との接触部は崩壊し不明である。かつて極く小規模ではあるが石灰岩の採掘が行われており、採掘跡が小さなガケになっている。石灰岩は和泉層群起源とは考えがたく、岩体南部に露出している三波川変成岩に属する可能性が高い。石灰岩は安山岩の接触変成作用により再結晶しており、grossular + andradite + quartz + stellerite を主とする小規模のスカルン帯が安山岩との境界部に発達している。

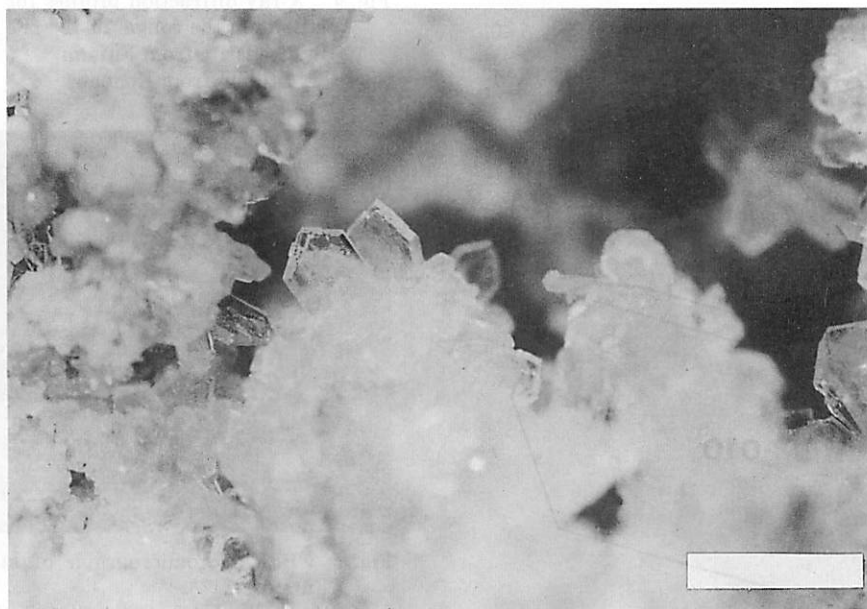


Fig. 2 Photograph of stellerite crystals on grossular-andradite garnets from Futami. Scale bar: 3 mm

これに由来するスカルン転石が小谷に散在しており、試料は露頭および谷の転石中から採取した。

### 3. ステラー沸石の記載

双海産 Stellerite は 無色透明、ガラス光沢のある a 軸に最大 5mm の薄板状をなし、 garnet 結晶の上に晶出している (Fig. 2)。晶洞はしばしば二次生 calcite で充填されており、希塩酸で処理することで自形結晶が得られる。Stellerite は stilbite 特有の束状集合体をなさず Fig. 3 に示しているような (001), (111), (010) からなる板状単結晶をなす。Passaglia (1978) は (204) と (20 $\bar{4}$ ) のピークの分離状態により、簡易的に  $\beta$  角を決定する式を報告している ( $90^\circ + 2.466\Delta = \beta \pm 0.05^\circ$ ,  $\Delta = 2\theta(204) - 2\theta(20\bar{4})$ )。この式を用いて双海産 stellerite の  $\beta$  角の測定を行った。X-ray pattern を Fig. 4 に示している。比較のため示した stilbite のデータは愛媛県久万町榎野川産のものである (ただし Fe 管球による)。双海産 stellerite (Fig.4-1) は分離せず  $\beta = 90^\circ \pm 0.05^\circ$  で斜方晶系を、そして榎野川産 stilbite (Fig.4-2) のピークは明らかに分離し  $\beta = 0.29 \pm 0.05^\circ$  で単斜晶系を示した。日本電子製 JXM-5400 を使用し ZAF 法により EPMA 分析を行った。Stellerite を組成像により観察した結果、ほぼ均質でありゾーニングは認められない (Fig. 5)。化学分

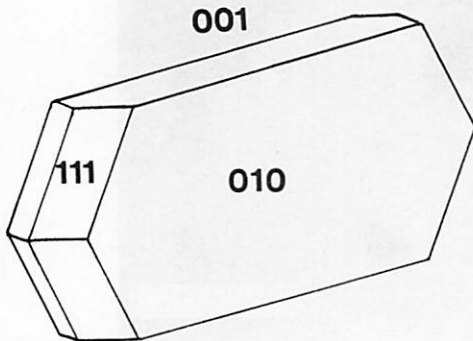


Fig. 3 Pointed habit of stellerite from Futami

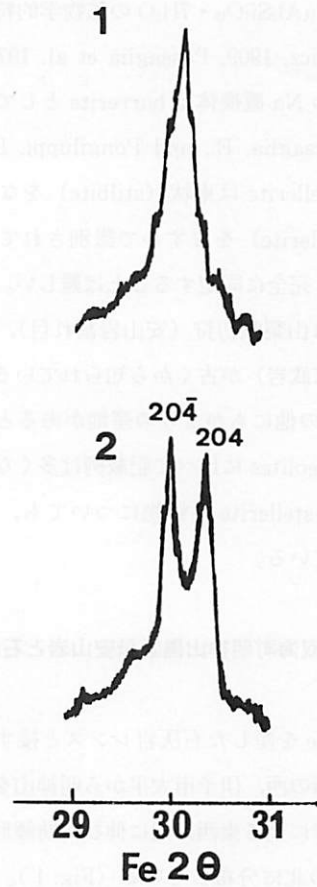


Fig. 4 X-ray diffraction profiles for stellerite and stilbite in the range 29-31° (Fe 2θ)  
1: Stellerite from Futami,  
2: Stilbite from Kodono

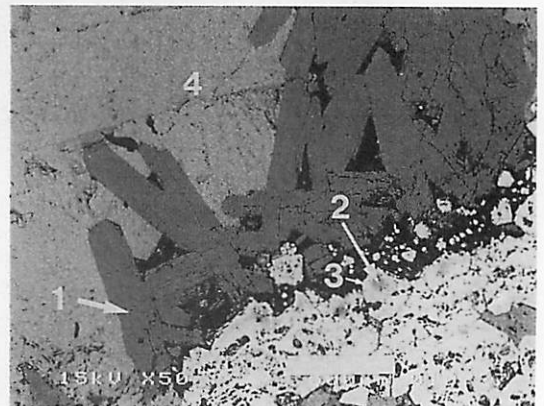


Fig. 5 BEI photomicrograph of stellerite from Futami  
1: Stellerite, 2: Grossular, 3: Andradite,  
4: Calcite  
Scale bar: 500 μm

Table 2 Chemical compositions of stellerite and garnets from Futami

	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	61.66	35.90	35.56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.03	12.29	7.79
FeO	0.00	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	13.88	20.04
MgO	0.01	0.14	0.29
MnO	0.13	0.09	0.03
CaO	8.82	35.66	34.23
SrO	0.09	0.00	0.33
BaO	0.00	0.22	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.14	0.02
K <sub>2</sub> O	0.37	0.00	0.00
	86.98	98.32	98.32
Si	6.876	2.911	2.950
Al	2.108	1.170	0.757
Fe <sup>3+</sup>	-	0.848	1.246
Fe <sup>2+</sup>	0.000	-	-
Mg	0.000	0.020	0.035
Mn	0.001	0.005	0.001
Ca	1.055	3.106	3.045
Sr	0.001	0.000	0.015
Ba	0.000	0.005	0.000
Na	0.000	0.014	0.000
K	0.053	0.000	0.000

1: Stellerite, 2: Grossular, 3: Andradite

析値を Table 2 に示しているが Na はほとんど検出されなかったが、若干の K が認められた。得られた実験式は 無水物と仮定して  $(Ca_{1.06}K_{0.05})_{\Sigma 1.11}Al_{1.99}(Si_{6.88}Al_{0.12})_{\Sigma 7.00}O_{19}$  である。T<sub>Si</sub>=0.765 を持つ。

密接に共生している garnets は黄緑色～黄色、半透明～不透明で数 mm 以下の 12 面体結晶集合体をなす。しばしば grossular (コア)-andradite (マントル) のゾーニングを形成しているが (Fig. 5), Table 2 に示しているようにコアは Gro.58-And.42mol% としてマントルは Gro.38-And.62mol% であり、組成的には中間的な値を有する。またやや大きく成長した光沢の強い緑色の andradite が単晶として見出されるが stellerite は伴われない。しばしば二次生の quartz が多量に生成しているが、wollastonite などの Ca-Si-O 系鉱物の生成は認められない。

#### 4. 四国の含石灰岩火山岩中の沸石

火山岩に取り込まれた石灰岩中あるいは、その周辺部にはしばしば沸石が認められ、沸石の一つの産状として知られている。特に Ca 沸石である scolecite などは最末期のスカルン生成物の代表例である。四国においてこれまでに知られている火山岩と石灰岩との接触反応により生成した沸石の産地は (1)愛媛県越智郡小大下島 (野戸・皆川, 1975), (2)高知県鳥形山新日鐵鳥形山鉱山 (皆川未発表資料) の 2ヶ所である。下記に簡単に産状等を記すが双海産 stellerite の産状とはやや異なっている。

(1)小大下島産 zeolites は領家変成岩を貫く巾数 m 以内の高 Al,Ca 玄武岩中に取り込まれた角礫状石灰岩縁辺部に沿って、あるいは石灰岩を切る脈として見出される。露頭は採掘跡 (現水源地) や東海岸に認められる。玄武岩中に捕獲された石灰岩レンズと玄武岩はあまり反応しておらずスカルンの生成はほとんど見られないが、唯一 hydrogrosslar の生成している石灰岩レンズが採集されている。確認されている zeolites は thomsonite, phillipsite, chabazite であり、石灰岩レンズ周囲に生成した空隙を充たした Ca に富む熱水溶液から晶出したと考えられる。Zeolites の生成後 fH<sub>2</sub>O の上昇により生成した tacharanite, tobermorite, plombierite が空隙を充填していることがある。また玄武岩が貫く石灰岩中には小規模なエメリー鉱床 (hercynite + corundum + ilmenite) が胚胎している (宮久他, 1976)。この鉱石には網状脈をなす vesuvianite + margarite + diaspore 脈が発達しているが、これを切る最末期の生成脈として laumontite, stilbite が確認されている。

(2)鳥形山頂上部は秩父北帯の白木谷層群に属する層厚石灰岩からなり、現在新日鐵鳥形山鉱山により、年間1000万トン近く採掘されている大鉱床である。石灰岩中には巾20-30mの黒雲母安山岩が貫入して

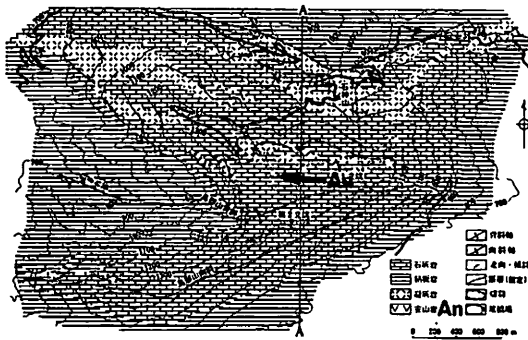


Fig. 6 Geological map of the Torigatayama mine (Morita and Yamada, 1983)

おり (Fig. 6), 周囲に接触変成作用を与えている (森田・山田, 1983)。接触帯にはホルンフェルス化した数センチ～10数cm大の泥質岩, 砂岩, チャート, 石灰岩起源の角礫が多量に捕獲されており, 一種のプレッチャー (角礫岩) が形成されている。捕獲された角レキ岩塊の周囲には grossular, vesuvianite, diopside, pectolite などからなる小規模なスカルン帯が形成されており, 沸石類はその縁辺部を取り囲み, あるいは晶洞中に, そして脈状をなし見出される。スカルン形成の晩期に生成した熱水鉱物組み合わせは(1) laumontite, (2) epistilbite, (3) stilbite + apophyllite, (4) apophyllite + gyrolite の4タイプである。Laumontite は石灰岩中のスカルンレンズや角レキ状のホルンフェルスレンズを取り巻くように生成しており, 無色のヘキ開の発達した板状集合体を形成している。Apophyllite はFタイプであり無色の1cm以下の錐状自形結晶をなす。Gyrolite は apophyllite 結晶の上に, 数mm以下, 半球状のリンベン結晶集合体をなしている。Epistilbite はガラス光沢の強い板状結晶集合体の脈状をなす。

## 5. ま と め

双海町産 stellerite は黒雲母安山岩と石灰岩の接触変成作用により生じた garnet スカルン中に flat-

topped habit をなす単結晶として見出された。Ca 端成分に近い組成を有し, X線粉末実験による  $\beta$  角はほぼ90度である。産状から判断して, stellerite は garnet 生成に引き続き, Ca に富む残液から晶出したと考えられ, 一種の garnet-zeolite スカルンを形成している。このような産状は小大下島や鳥形山の石灰岩から見出される zeolites とはやや産状を異にする。双海町産石灰岩が受けた接触変成温度については未検討であるが, grossular + andradite + quartz の組み合わせ, diopside や hedenbergite が認められないことから, 最高温度は400°C前後と推定される (Gustafson, 1974, Perkins et al. 1977)。Stellerite の生成温度に関する実験的研究はなされていないが, stilbite とほぼ同様の生成温度である200°C以下と推定される (Liou, 1972)。Stellerite はCaに富みNaの極めて少ない化学組成を持つ熱水から生成したと考えられる。これまで, 本邦のスカルン帯からの stellerite の報告例は少ないと思われるが, 今後各地のスカルン帯で見出される可能性がある。

## 謝 辞

本研究を行うに当たり, 愛媛大学農学部非常勤講師平岡卓朗氏に双海石灰岩の状況をお教え頂いた。また赤松博美技官には岩石薄片を作成して頂いた。これらの方々から感謝いたします。

## 文 献

- Gustafson, W. I. (1974) The stability of andradite, hedenbergite and relation minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H. *J. Petr.*, 15, 455-496.
- 林瑛・桜井欽一 (1935) 神奈川県湯河原産沸石類の研究 1. *東京科博研*, 32, 83-89.

- 石橋澄 (1970) 愛媛県久万町楨野川産黒雲母安山岩中の魚眼石. 岩鉱, **64**, 130-136.
- 石橋澄 (1971) 愛媛県久万町楨野川産黒雲母安山岩中の晶洞鉱物. 九大理研報(地質), **11**, 55-65.
- 石橋澄 (1981) 四国五良津角閃岩体に伴う Natrolite について. 三鉱学会, 昭和56年秋期連合会要旨集, 126.
- 鹿島愛彦 (1972) 始新世久万層群の混成凝灰岩. 愛媛大紀要, 自然科学 D, **7**, 51-61.
- 加藤昭 (1973) 櫻井鉱物標本, 櫻井欽一博士還暦記念事業会.
- 小松正幸・三好信子 (1996) 松山西部上灘の黒雲母デイスait中の変成岩ゼノリス. 88-93, 瀬戸内区における中新世の地殻深部高温異常帯形成過程の研究 (平成5・6年度科学研究費補助金, 一般研究 A 研究成果報告書).
- 桑野範之・水舟淑朗 (1974) 愛媛県久万町楨野川産 Phacolite 型菱沸石. 地学研究, **25**, 295-298.
- 桑野範之 (1977) 愛媛県久万町楨野川産スコレス沸石. 地学研究, **28**, 265-270.
- Liou, J. G. (1972), Stilbite-laumontite equilibrium. Contrib. Miner. Petrol., **31**, 171-177.
- 真鍋鶴松・増富寿之助 (1936) 香川県綾歌郡山内村鷲ノ山産菱沸石. 我等の鉱物, **5**, 133-134.
- 皆川鉄雄 (1997) 愛媛県久万町高殿安山岩産高 Si/Al 比を持つレビ沸石. 岩鉱, **92**, 287-290.
- 皆川鉄雄・徳田美紀 (1997) 石鎚層群火山岩産苦土沸石の産状および化学的特徴. 愛媛大学理学部紀要, **3**, 21-31.
- 皆川鉄雄・小田由紀 (1998) 愛媛県久万町高殿産沸石の産状および化学的特徴. 愛媛大学理学部紀要, **4**, 17-30.
- 宮久三千年・野戸繁利・皆川鉄雄 (1976) 瀬戸内海の領家帯に見出されたエメリー類似の変成岩. 三鉱学会講演要旨集. 58.
- 森田宏・山田尚男 (1983) 日本の石灰石. 石灰石鉱業協会, 428-432.
- Morozewicz, J. (1909) Uber stellerit, ein neues Zeolithmineral. Bull. International de l'Academie des Sciences de Cracovie, **1909**, 344-359.
- 西村年晴・飯島東・歌田実 (1980) 四国淡路島の和泉層群の沸石続成帯と堆積盆解析. 地質雑, **86**, 341-351.
- 野戸繁利・皆川鉄雄 (1975) 愛媛県(瀬戸内海中部) 関前村の桃れん石・トムソン沸石その他の鉱物の産状 (II). 地学研究, **26**, 337-345.
- Passaglia, E. (1970) The crystal chemistry of chabazites. Am. Min., **55**, 1278 - 1301.
- Passaglia, E. and Pongiluppi, D. (1974) Sodian stellerite from Capo Pula, Sardegna. Lithos, **40**, 208.
- Passaglia, E., Galli, E., Leoni, L. and Rossi, G. (1978) The crystal chemistry of stilbite and stellerite. Bull. Miner. **101**, 368 - 375.
- Perkins, D., III., Essene, E. J., Westrum, E., F., Jr. and Wall, V. J. (1977) Application of new thermodynamic data to grossular phase relations. Contr. Min. Petr., **64**, 137-147.