

論文

島根半島三津地域に分布する熱水変質ドレライトに産する ぶどう石の産状と化学組成の関係

永瀧真理子*・岩佐 清香**・赤坂 正秀***

Relation between occurrence and chemical compositions of prehnite in hydrothermally altered dolerite from Mitsu, Shimane Peninsula, Japan.

Mariko Nagashima*, Kiyoka Iwasa** and Masahide Akasaka**

Abstract

Some secondary minerals such as prehnite, pumpellyite, babingtonite and laumontite occur in druses, veins, and nodular aggregates in the hydrothermally altered Miocene dolerite sills distributing in the north coast of Shimane Peninsula, Japan. This study gives a special focus on the occurrence of prehnite from Mitsu area. Prehnite shows two modes of occurrences: a druse and vein mineral (prehnite I) which is associated with Fe-rich pumpellyite and laumontite, and a replacement of the primary plagioclase (prehnite II). Main minerals in rock specimens containing prehnite I are plagioclase and K-feldspar, but they are not observed in those containing prehnite II. Total Fe_2O_3 contents of prehnite I and II attain up to 8.14 and 8.61 wt.%, respectively. The Fe content of prehnite I varies in a range between 0.33 and 0.44 Fe^{3+} atoms per formula unit (apfu; per $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), whereas the Fe content of prehnite II from 0.01 to 0.46 Fe^{3+} apfu. Their different compositional ranges can be due to the formation process: prehnite I formed directly from hydrothermal fluids and/or vapor in the druses and fissures; prehnite II occurring as pseudomorph of plagioclase was crystallized through alteration process of plagioclase by hydrothermal fluids/vapor. In general, iron in prehnite is ferric in prehnite. However, in some prehnite I grains deficient in Ca, Fe^{2+} is assumed to replace a part of Ca.

Key words: Prehnite, Pumpellyite, Mitsu, Shimane Peninsula

はじめに

島根半島に分布する新第三系には中性～塩基性貫入岩が存在することが知られており(三浦, 1973; 鹿野・吉田, 1985; 鹿野・中野, 1986; 鹿野ほか, 1991, 1994; 新編島根県地質図編集委員会, 1997), その岩相は多様で一つの岩体内でも斑れい岩-石英閃緑岩あるいはドレライトからひん岩まで変化する(鹿野・吉田, 1985). 斑れい岩シルは熱水作用によると考えられる変質をうけており, 曹長石, 緑泥石, サポーナイト, 炭酸塩鉱物, 緑簾石, ぶどう石, 濁沸石などが初生鉱物を置換, あるいは気孔内に生じている(鹿野ほか, 1991). また Kano *et al.* (1986) は, 二次鉱物として鉄に著しく富むぶどう石やパンペリー石を見出し, 特に本地域笹子産ぶどう石の Fe_2O_3 含有量が 10.2 wt.% に達し, 国内で最も Fe に富むぶ

どう石であることを報告した. これは最も Fe に富むロシア Norilsk 産ぶどう石 (10.76 wt.% Fe_2O_3 ; Zolotukhin *et al.*, 1965) に次ぐ高い Fe 含有量である. 本地域の Fe に富むぶどう石やパンペリー石に関しては, Fe の結晶内分布やそれに伴う結晶構造変化の解明など結晶化学的な側面からも検討されてきた (Akasaka *et al.*, 1997, 2003; Nagashima *et al.*, 2006).

またバビントン石良結晶の産出で知られる島根半島古浦が鼻(野村ほか, 1984)からも最大 8.08 wt.% の Fe_2O_3 を含むぶどう石の産出が報告された (Akasaka *et al.*, 2003). 熱水作用によって晶洞および脈に産した鉱物の組合せは, 晶洞では Fe に富むパンペリー石+ぶどう石+濁沸石+緑泥石+石英, 脈中ではバビントン石+ぶどう石+方解石+石英±緑簾石+黄鉄鉱, ぶどう石+方解石+石英+緑泥石+黄鉄鉱と晶洞と脈では異なっている (Akasaka *et al.*, 2013).

これらの研究の結果, 古浦ヶ鼻産のぶどう石はバビントン石と共生する際はパンペリー石が伴わないのに対し, 三津産のぶどう石はパンペリー石と共生するがバビントン石が産出しないという地域的相違がわかってきた. 本研究では, 三津地域の熱水変質ドレライト中に産するぶどう石の産状と共生鉱物, およびそれらと化学組成の関係を詳細に検討した. その結果, 本ドレライト中に 2 通りのぶどう石の産状が存在すること, その産状と化学組成に関連性があることが明らか

* 山口大学大学院理工学研究科地球科学専攻
Division of Earth Science, Graduate school of Science and Engineering,
Yamaguchi University, Yoshida 1677-1, Yamaguchi 753-8512, Japan

** 山口大学理学部地球圏システム科学科
Department of Geosphere Science, Faculty of Science, Yamaguchi
University, Yoshida 1677-1, Yamaguchi 753-8512, Japan

*** 島根大学総合理工学研究科地球資源環境学領域
Department of Geoscience, Interdisciplinary Graduate School of Science
and Engineering, Shimane University, Matsue 690-8504, Japan.

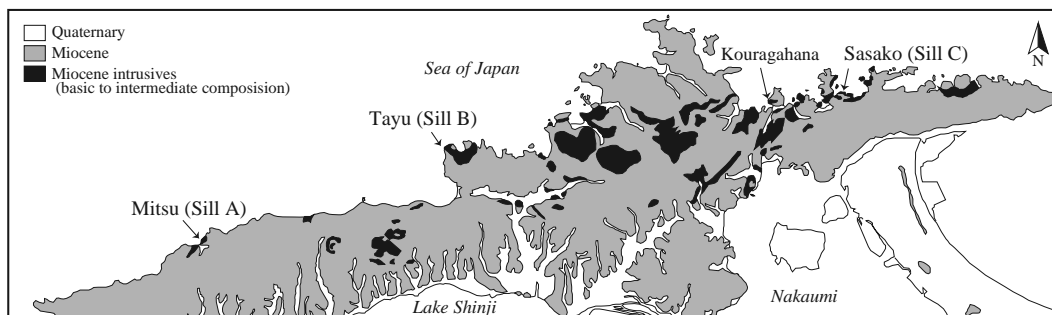


Fig. 1. Distribution of Miocene intrusives having basic to intermediate composition in Shimane Peninsula after seamless digital geological map of Japan (1:200,000) by Geological Survey of Japan, AIST (2014). Sills A, B and C are those in Kano *et al.* (1986).

となった。さらにこれまで報告されていなかった2次鉱物を見出した。本論では以上の結果について報告する。

地質概要

本研究試料を採取した三津地域は島根半島北西部に位置する。本地域には、新第三紀中新世の礫岩～砂岩と泥岩質の互層を主とした半切層が分布しており、そこに中性～塩基性岩が東西方向に延びた岩床として貫入している（鹿野ほか, 1991）。Fig. 1は、地質図幅（鹿野・吉田, 1985；鹿野・中野, 1986；鹿野ほか, 1991, 1994）に基づいてコンパイルされた産業後術総合研究所地質調査総合センター編の20万分の1シームレス地質図（2014）に示された島根半島の中新世の塩基性～中性貫入岩の分布である。

貫入岩の主体はドレライトであり、その一部は著しい熱水変質作用を被っており、斜長石や輝石などの構成鉱物が粗粒化して斑れい岩化している（Kano *et al.*, 1986）。細粒および中粒斑れい岩を切る極細粒斜長石に富む脈（<10 cm 幅）、中粒斑れい岩中やその周辺部にぶどう石に富む脈（<5 cm 幅）、ほぼ中粒斑れい岩のみでしかみられないぶどう石に富むノジュール（<15 cm 径）や晶洞（最大10 cm×15 cm）が確認されている（Kano *et al.*, 1986）。

Kano *et al.* (1986) は、島根半島北海岸の三津地域の熱水変質ドレライトシル（Fig. 1: Sill A）にはぶどう石、パンペリー石、濁沸石、手結地域のシル（Fig. 1: Sill B）にはぶどう石、パンペリー石、笹子地域のシル（Fig. 1: Sill C）にはぶどう石、パンペリー石、緑簾石が特徴的二次鉱物として共生することを報告した。さらに古浦が鼻においてもぶどう石、パンペリー石に加え、バビントン石の産出が知られている（野村ほか, 1984; Akasaka *et al.*, 2013）。このように熱水変質作用によって産した二次的な熱水鉱物の種類と組み合わせに多様性がみられる。

実験方法

1. 研究試料

本研究試料の採取地域である出雲市三津地域（Fig. 1: Sill A）では、砂泥互層にドレライトが約400 mの幅で貫入しており、

その一部は熱水変質による斜長石や輝石の粗粒化が顕著である（Fig. 2a）。この熱水変質ドレライトにはぶどう石、パンペリー石、濁沸石を含む晶洞や、主にぶどう石で形成される脈が発達する。本研究では、本地域から計30試料を採取した。うち3試料では、斜長石の変質によって形成されたぶどう石を含む。

晶洞内の二次鉱物は、主に3相でパンペリー石→ぶどう石→濁沸石の順に産する。まれに自形の石英結晶がみられることもある。晶洞内の壁面に沿って濃緑色の鉄に富むパンペリー石が産し（Fig. 2a, b）、その後晶洞内部に白色～淡緑色の球顆状のぶどう石が発達することが典型である（Fig. 2b, c）。また濁沸石は白色柱状結晶の集合で、ぶどう石を形成後やパンペリー石の晶出後に産する（Fig. 2d）。後者の場合、ぶどう石は存在しない。また熱水変質ドレライトを切る主にぶどう石や斜長石で構成される脈（数mm-1cm幅）も確認された。

粗粒化した斜長石がぶどう石に交代された試料では、変質した斜長石の粒間をパンペリー石が充填する。このタイプに属する試料は晶洞や割れ目がなく全体に緑がかかった乳白色である（Fig. 2e）。この産状は、Kano *et al.* (1986) がSill Cから報告したぶどう石に富むノジュールに似ているが、ノジュールは球顆状のぶどう石結晶の集合が塊状になって産するとされており、本研究の斜長石を交代するぶどう石の産状とは異なるといえる。

2. 化学分析

化学分析は山口大学総合科学実験センター機器分析実験施設電子線マイクロプローブアナライザー（JEOL JXA-8230）で行った。沸石を除く鉱物の定量分析条件は加速電圧15 kV、照射電流20 nA、ビーム径1 μmであり、沸石に関しては加速電圧15 kV、照射電流2 nA、ビーム径10 μmである。希土類元素（REE）を除いた元素の分析に用いた標準試料は以下のとおりである：CaSiO₃ (Si, Ca), MgO (Mg), MnO (Mn), Fe₂O₃ (Fe), Cr₂O₃ (Cr), TiO₂ (Ti), NaAlSi₃O₈ (Na), Al₂O₃ (Al), CaF₂ (F), KAlSi₃O₈ (K), NaCl (Cl), KTiOPO₄ (P), SrBaNb₄O₁₂ (Ba, Sr), NiO (Ni), Ca₃(VO₄)₂ (V)。REEの分析には次の標準試料を用いた：(Zr, Y) O₂ (Y), 合成 REEB₆ (REE=La, Ce, Pr, Nd), 合成 REEP₅O₁₄ (REE=Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er)。また分析には次のX線スペクトル用いた：La La₁, Ce La₁, Pr Lβ₁, Nd La₁, Sm Lβ₁, Eu La₁, Gd La₁, Dy La₁, Ho La₁, Er La₁, Y La₁, Eu La₁ には Pr Lβ₂, Gd La₁ に

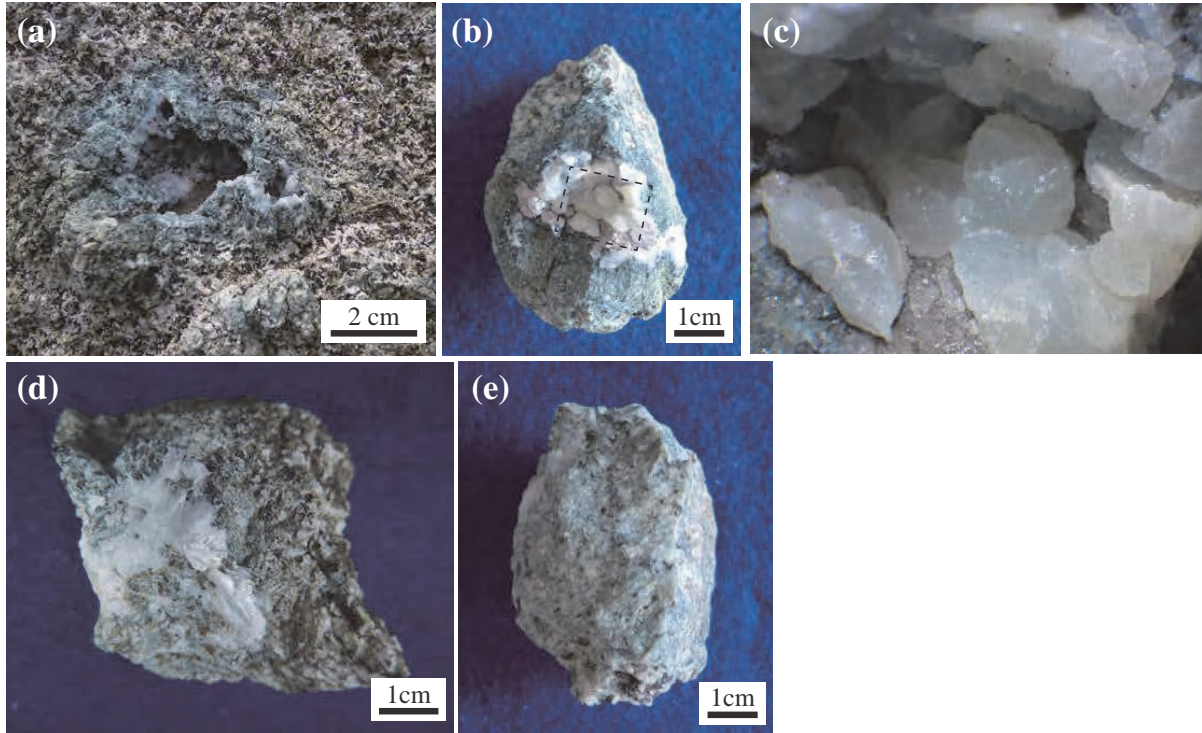


Fig. 2. Modes of occurrence of prehnite and its associated minerals. (a) Druse with pumpellyite (dark green part) in coarse-grained metadolerite outcrop. (b) Druse mainly composed of prehnite (white part) and pumpellyite (dark green). (c) Spheroidal prehnite forming aggregate framed by break line in (b). (d) Druse mainly filled with laumontite (white part). (e) Hand specimen mostly composed of prehnite.

は $La L\beta_2$ と $Ce L\gamma_1$ のピークの重複が考えられるため、JEOL ソフトウェアで補正を行った。補正計算は ZAF 補正法を全元素に適用した。沸石の化学分析値のうち、フレームワークを作る Si および Al と、交換性陽イオンの間の電気的中性を評価する E 値 ($E = \frac{[Al (+Fe^{3+}) - Al_{theor.}]}{Al_{theor.}} \times 100, Al_{theor.} = Na + K + 2(Ca + Mg + Sr + Ba)$) (Passaglia, 1970; Passaglia and Sheppard, 2001) が ± 7.0 の範囲内の分析値を適正なものと判断した。沸石の H_2O 含有量は化学分析値の残差から算出した。

結 果

1. ぶどう石の産状と共生鉱物の関係

本研究では、パンペリー石、濁沸石とともに晶洞内に産するぶどう石をぶどう石 I、粗粒化した斜長石を交代したぶどう石をぶどう石 II とした。今後、前者を含む試料を試料 I、後者を含む試料を試料 II と呼ぶ。これらの試料に含まれる構成鉱物を Table 1 に示す。

試料 I

母岩に粗粒化した 0.2-1 cm 長の自形～半自形の柱状を呈する斜長石が多くみられ、熱水変質のため汚濁している (Fig. 3a, b)。その組成は $Ab_{97.1-98.9}An_{1.0-2.1}$ で、ほぼアルバイト端成分組成を示す。斜長石の緑泥石化が顕著な試料は全体に淡緑色を呈する。変質を受けた自形～半自形の斜長石の間を充

填するようにカリ長石 ($Or_{97.1-99.0}Ab_{2.8-0.9}$) が存在し (Fig. 3c)、斜長石とラメラ様組織を呈するものも一部にみられた。同様に粒間を充填して産する方解石が確認された。透輝石～普通輝石組成を持つ単斜輝石 ($Wo_{43.4}En_{41.6}Fs_{15.0}$) は、その多くが 0.1-0.3 cm の短柱状の黒色結晶だが、まれにガラス光沢の >0.5 cm の結晶として産する。また母岩の副成分鉱物として、チタン鉄鋳やチタンに富む磁鉄鋳 ($(Fe^{2+}_{1.42}Fe^{3+}_{1.02}Ti_{0.44}Al_{0.10}Mn^{2+}_{0.02})_{\Sigma 3.00}O_4$) がみられた (Fig. 3d)。チタン鉄鋳は半自形結晶で、多くは磁鉄鋳と密接に共生する (Fig. 3d)。さらに上記の鋳物の粒間や割れ目に、REE を含む緑簾石や自然金 (Fig. 3c)、バツドレイ石 (Fig. 3e) がみられた。含 REE 緑簾石は試料 I のみに産し、 REE_2O_3 を約 10 wt.% 含む。化学式は、 $(Ca_{1.67}Ce_{0.14}La_{0.08}Nd_{0.04}Y_{0.03}Gd_{0.02}Er_{0.01})_{\Sigma 2.00}(Al_{1.89}Fe^{3+}_{0.56}Fe^{2+}_{0.41}Ti_{0.08}Mn^{2+}_{0.02}Mg_{0.01})_{\Sigma 2.97}Si_{3.05}O_{11.98}F_{0.02}(OH)$ である。自然金はまれに 10 μm を超える大きさのものもあるが、その多くは 2-3 μm 以下の不定形である。バツドレイ石の多くは 10 μm 以下の他形だが、まれに長柱状の自形～半自形結晶で (Fig. 3e)、少量の Hf を含む。

Fe に富むぶどう石やパンペリー石、濁沸石などの二次鉱物は、晶洞や割れ目、粗粒化した斜長石の粒間にみられる。ぶどう石は晶洞に最も多くみられる二次鉱物で、典型的な産状として柱状～針状結晶の集合体が 3-5 mm 径の白色～淡緑色の球顆状をなし、その球顆状集合が晶洞内に成長もしくは晶洞を充填する (Fig. 3a, f)。オープンニコルで周囲の主要鉱物

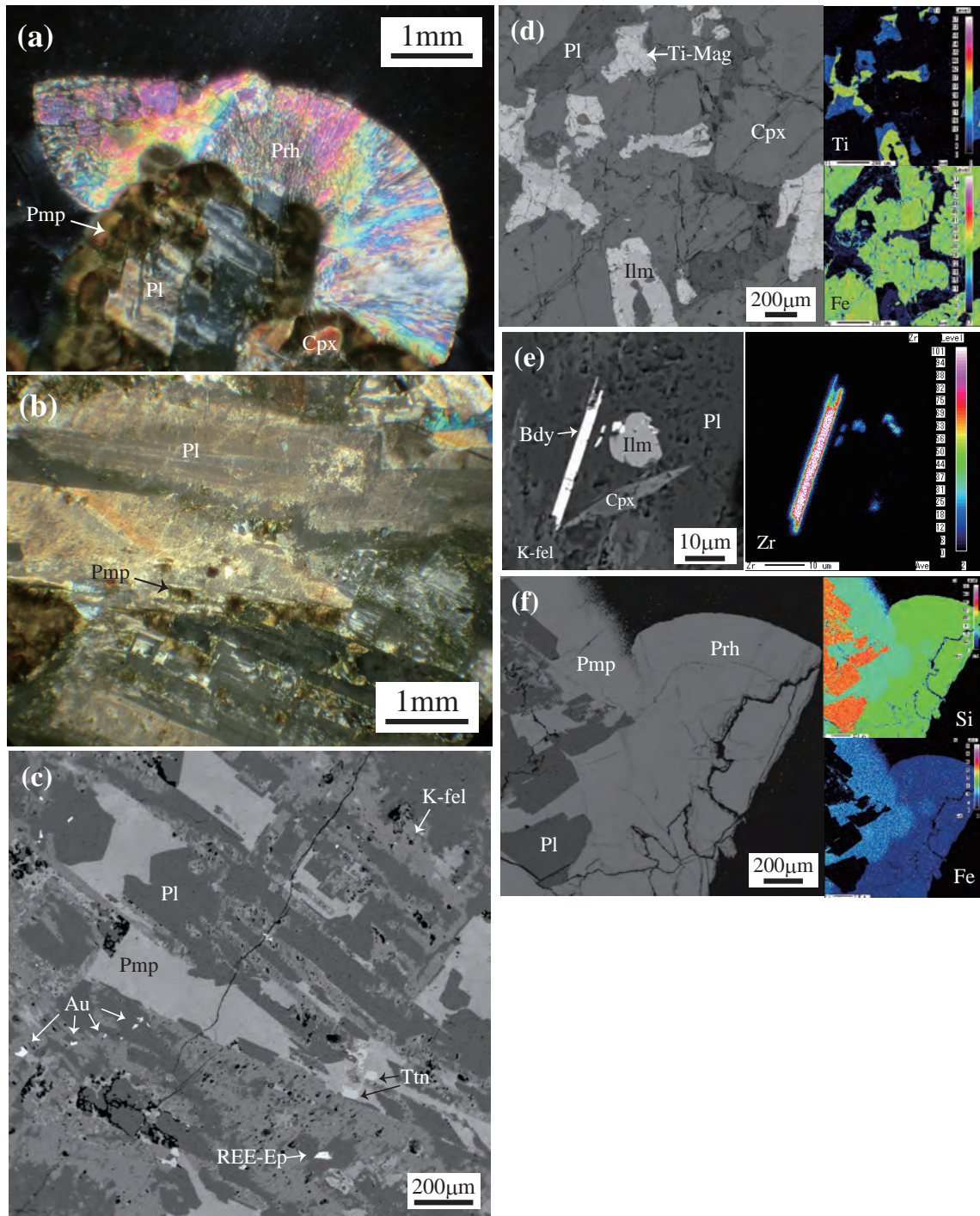


Fig. 3. Microphotograph (a, b), back-scattered electron images (c, d, e, f), and element concentration maps (d, e, f) of sample I. (a) Spheroidal aggregate of prismatic prehnite (Prh) growing over pumpellyite (Pmp) aggregate (crossed nicols). (b) Pmp in dusty plagioclase (Pl) crystals. (c) pumpellyite filling interstices of plagioclase and K-feldspar (K-fel). Titanite (Ttn), REE-bearing epidote (REE-Ep) and native gold (Au) also occur as accessory phases. (d) ilmenite (Ilm) and Ti-rich magnetite (Ti-Mag) associated with plagioclase and clinopyroxene (Cpx). (e) prismatic baddeleyite (Bdy) crystal formed in interstices of plagioclase and K-feldspar. (f) spheroidal prehnite growing over pumpellyite aggregate.

に比べ屈折率の高い無色透明で、クロスニコルで高次の干渉色を示す (Fig. 3a)。肉眼でぶどう石の周縁部にみられる濃緑色部がFeに富むパンペリー石であり、微細な針状結晶の集合である (Fig. 3a, b)。Feに富むパンペリー石は多色性が顕著で、緑褐色～褐色に変化する。パンペリー石は粗粒化した斜

長石の粒間にも多くみられる (Fig. 3b, c)。共生鉱物のひとつであるチタン石は典型的にパンペリー石の針状結晶の集合内に取り込まれて産する (Fig. 3c)。濁沸石は、白色の自形柱状結晶 (~1 cm 長) の集合として主に晶洞に産するが、非常に脆い (Fig. 2d)。

Table 1 Mineral assemblages of metadolerite from Mitsu, Shimane Peninsula

Sample	I	II
Fe-rich prehnite	○	◎
Fe-rich pumpellyite	○	◎
Laumontite	○	○
Quartz	△	△
Plagioclase	◎	
K-feldspar	◎	
Clinopyroxene	○	○
Calcite	○	○
REE-bearing epidote*	△	
Flourapatite*		○
Titanite	△	△
Ilmenite	○	○
Ti-rich magnetite*	△	△
Baddeleyite*	△	△
Chalcopyrite*		△
Native gold*	△	△

*Minerals newly described in this study

Note : ◎, abundant; ○, common; △, rare

試料 II

ぶどう石は斜長石を交代する仮像として産出し、試料 II で最も卓越する相である (Fig. 4)。本試料には斜長石やカリ長石が存在しない。単斜輝石は試料 I と同様に透輝石～普通輝石 ($Wo_{42.6}En_{40.0}Fs_{17.4}$) である (Fig. 4a, c)。試料 II は試料 I に比べ相対的に不透明鉱物を多く含む。不透明鉱物の多くはチタン鉄鉱であるが (Fig. 4b)、まれに黄銅鉱が産する。前者は長柱状、針状結晶として産するものが多く (Fig. 4b)、後者は周辺が熱水変質作用により融食され Cu を含む含水相を伴う。周縁部が変質した Ti に富む磁鉄鉱 ($(Fe^{2+}_{1.52}Fe^{3+}_{0.86}Ti_{0.55}Al_{0.04}Mn^{2+}_{0.03})_{\Sigma 3.00}O_4$) も確認された。フッ素燐灰石は試料 II のみに産し、その多くがぶどう石と共生する (Fig. 4b)。柱状や六角形の自形～半自形 ($100\text{--}300\mu\text{m}$) を呈し、副成分鉱物として比較的多くみられた (Fig. 4b)。パンペリー石は斜長石仮像の粒間を充填し、まれにチタン石を包有する (Fig. 4c)。濁沸石もぶどう石やパンペリー石と共生して一部にみられ、その組成は試料 I と同様ほぼ理想式と一致した。方解石も一部粒間を充填して産する。

化学組成

1. ぶどう石

ぶどう石 I, II の化学分析値を Table 2 に示す。一般的なぶどう石の Fe/(Fe+Al) 比が 0-0.32 (*ca.* < 6 Fe₂O₃ wt.%) (Deer *et al.*, 2013) であることを考慮すると、ぶどう石 I で最大 8.1 wt.% (=0.44 apfu: atoms per formula unit)、ぶどう石 II で 8.6 wt.% (=0.46 apfu) の Fe₂O₃ を含む。平均化学組成から得られた化学式は、Ca_{1.96}(Al_{1.62}Fe³⁺_{0.37})_{Σ1.99}Si_{3.04}O₁₀(OH)₂ (ぶどう石 I)、Ca_{1.98}(Al_{1.71}Fe³⁺_{0.28})_{Σ1.99}Si_{3.02}O₁₀(OH)₂ (ぶどう石 II) である。

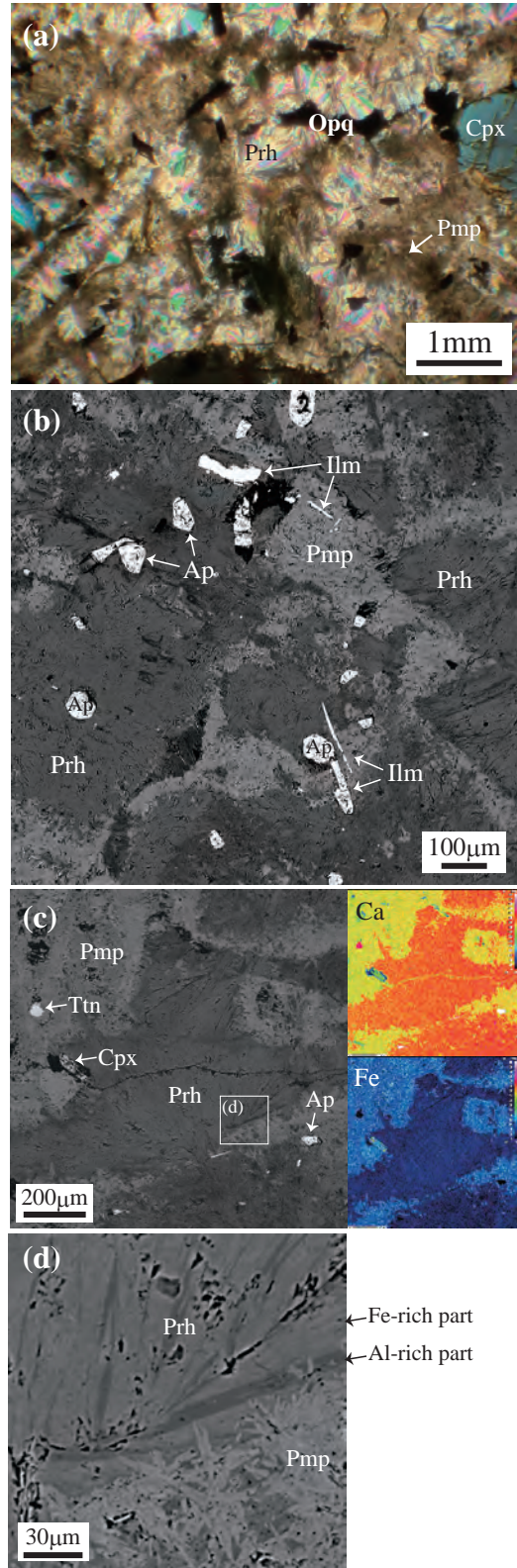


Fig. 4. Microphotograph (a), back-scattered electron images (b, c, d), and Ca- and Fe-concentration maps (c) of sample II. (a) plagioclase (Pl) crystals wholly altered to prehnite (Prh). Pumpellyite (Pmp) fills interstices of prehnite replacing plagioclase (crossed nicols). (b) ilmenite (Ilm) and apatite (Ap) associated with prehnite and pumpellyite aggregate. (c) Prh as a dominant phase. Titanite (Ttn) and apatite are formed as accessory phases. (d) occurrence of Al- and Fe-rich prehnite.

Table 2 Chemical compositions of prehnite and pumpellyite in samples I and II

Sample	Prehnite				Pumpellyite					
	I		II		I		II			
	Ave. (n = 70)	Range	Ave. (n = 72)	Range	Ave. (n = 16)	Range	Ave. (n = 7)	Range		
SiO ₂	42.24	41.62-42.54	42.62	41.87-43.76	35.67	35.45-35.89	35.55	35.15-36.26		
TiO ₂	0.02	0.00-0.12	0.05	0.00-0.32	0.04	0.00-0.12	0.05	0.00-0.21		
Al ₂ O ₃	19.12	18.32-19.42	20.49	17.70-24.02	20.08	19.66-20.60	17.84	16.31-19.22		
Cr ₂ O ₃ *	0.01	0.00-0.06	0.01	0.00-0.10	0.01	0.00-0.06	0.02	0.00-0.07		
Fe ₂ O ₃ *	6.80	6.08-8.14	5.19	0.13-8.61	13.29	11.29-14.08	16.16	14.15-18.19		
MnO*	0.03	0.00-0.09	0.03	0.00-0.10	0.09	0.01-0.16	0.05	0.02-0.10		
MgO	0.01	0.00-0.24	0.01	0.00-0.24	1.20	1.13-1.27	1.51	1.38-1.84		
NiO	0.01	0.00-0.07	0.01	0.00-0.10	0.01	0.00-0.03	0.01	0.00-0.05		
CaO	25.50	24.88-26.05	26.04	25.13-26.74	22.22	22.03-22.44	22.14	21.81-22.42		
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
BaO	0.03	0.00-0.14	0.03	0.00-0.13	0.03	0.00-0.15	0.03	0.00-0.08		
Na ₂ O	0.04	0.01-0.09	0.03	0.00-0.06	0.03	0.00-0.05	0.02	0.00-0.04		
K ₂ O	0.01	0.00-0.04	0.01	0.00-0.10	0.01	0.00-0.02	0.03	0.00-0.15		
P ₂ O ₅	0.01	0.00-0.04	0.01	0.00-0.05	0.01	0.00-0.03	0.01	0.00-0.06		
Cl	0.01	0.00-0.02	0.00	0.00-0.04	0.00	0.00-0.01	0.01	0.00-0.03		
F	0.02	0.00-0.12	0.13	0.00-0.62	0.02	0.00-0.08	0.03	0.00-0.14		
Total	93.87		94.67		92.70		93.46			
		ΣCations = 7					ΣCations = 32			
Si	3.04	2.99-3.07	3.02	2.98-3.08	12.00	11.94-12.05	11.99	11.95-12.02		
Ti	0.00	0.00-0.01	0.00	0.00-0.02	0.01	0.00-0.03	0.01	0.00-0.05		
Al	1.62	1.55-1.64	1.71	1.50-1.98	7.96	7.79-8.20	7.09	6.57-7.58		
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00-0.01	0.00	0.00-0.02	0.00	0.00-0.02		
Fe ³⁺	0.37	0.33-0.44	0.28	0.01-0.46	3.36	3.03-3.55	4.10	3.56-4.68		
Mn ²⁺	0.00	0.00-0.01	0.00	0.00-0.01	0.02	0.00-0.05	0.01	0.01-0.03		
Mg	0.00	0.00-0.03	0.00	0.00-0.02	0.60	0.57-0.64	0.76	0.70-0.91		
Ni	0.00	0.00	0.00	0.01-0.01	0.00	0.0-0.01	0.00	0.00-0.01		
Ca	1.96	1.91-2.00	1.98	1.94-2.02	8.01	7.95-8.06	8.00	7.95-8.05		
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00-0.02	0.00	0.00-0.01		
Na	0.01	0.00-0.01	0.00	0.00-0.01	0.02	0.00-0.03	0.01	0.00-0.03		
K	0.00	0.00	0.00	0.00-0.01	0.00	0.00-0.01	0.01	0.00-0.05		
P ⁵⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00-0.01	0.00	0.00-0.02		
Total	7.00		7.00		32.00		32.00			
Estimated Fe ²⁺ and Fe ³⁺ of prehnite and pumpellyite based on charge balance calculation										
Fe ²⁺	0.06	0.00-0.12	0.04	0.00-0.15	1.32	1.20-1.45	1.18	1.02-1.28		
Fe ³⁺	0.31	0.19-0.43	0.24	0.00-0.46	2.04	1.71-2.29	2.92	2.46-3.42		

*Total Cr as Cr₂O₃, Fe as Fe₂O₃ and Mn as MnO.

これらの組成は先行研究で報告された島根半島北海岸試料の結果と類似している (1.3-10.21 Fe₂O₃ wt.% in Kano *et al.*, 1986; 0.1-8.1 Fe₂O₃ wt.% in Akasaka *et al.*, 2003). 本地域の試料はいずれも Fe に富むという点では一致し, Fe の増加に伴い Al が減少する Al ↔ Fe³⁺ 置換を示すが (Fig. 5), ぶどう石 I, II ではその組成変化の範囲が異なる. ぶどう石 II における Fe 含有量の変化 (0.01-0.46 Fe³⁺apfu) は, ぶどう石 I (0.33-0.44 Fe³⁺apfu) と比べ著しく大きい. Fig. 4d にみられるようにぶどう石 II では Fe に富む部分と Al に富む部分が存在するが, ぶどう石 I はほぼ均質で反射電子線像で顕著な組成変化は示さない. また一部の分析値では, Ca が理想値の 2 apfu よりも少ない. Ca 含有量が少ない部分は高い Fe 含有量を示す傾向があるため, ごく少量の Fe²⁺ が Ca を一部置換する可能性が示唆される.

2. その他の変質鉱物の化学組成

パンペリー石の化学組成を Table 2 に示す. 試料 II のパンペリー石 (11.3-14.1 wt.% Fe₂O₃) の方が試料 I 中のもの (14.2-18.2 wt.% Fe₂O₃) に比べ Fe に富む. いずれの試料においてもパンペリー石の Fe 含有量は成長初期に相対的に高く, 成長するにつれて減少する傾向がみられ, これは Kano *et al.* (1986) の結果を支持する. 試料 I ではパンペリー石は晶洞内にもぶどう石や濁沸石と共生して産するもの (Fig. 3a, f), さらに変質を受けた斜長石の粒間を埋めるように産するもの (Fig. 3b, c) の 2 つの産状がみられたが, 両者の組成に違いはない. パンペリー石は, 一般式 Ca₂^X(Me²⁺, Me³⁺)^YMe³⁺Si₃O_{14-n}(OH)_n (Z=4) で表され, X サイトでは通常 2 価と 3 価の陽イオンが約 50% ずつ存在することが知られている. それに基づき, 陽イオンの総電荷数を 24.5 と仮定して平均化学組成から見積もられた Fe²⁺/Total Fe は試料 I で 0.35, 試料 II で 0.29 であった. メ

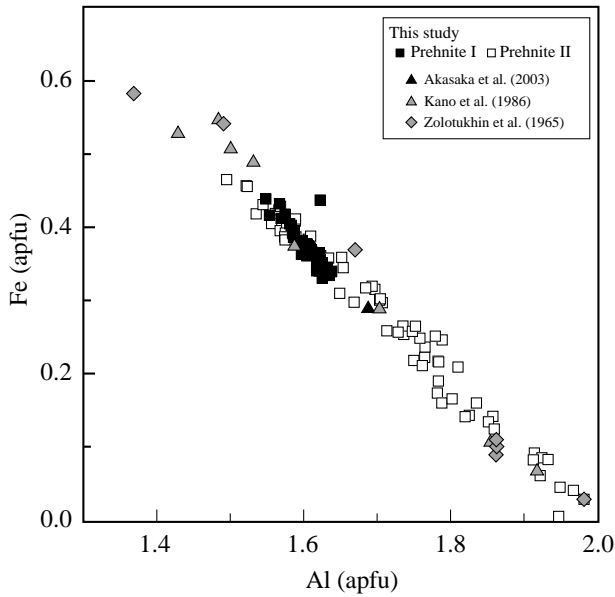


Fig.5. Al-Fe variation of prehnite.

スパウアー分光分析で得られた三津地域のパンペリー石の $Fe^{2+}/Total\ Fe$ が 0.22 であることから (Nagashima *et al.*, 2006), 本研究のパンペリー石の方が Fe^{2+} に富む傾向があるといえる。さらに試料 I は試料 II より相対的に Fe^{2+} に富む傾向を示す。これは試料 I のパンペリー石の MgO 含有量 (1.1-1.3 wt.% MgO) が試料 II (1.4-1.8 wt.% MgO) に比べ低いことから支持される (Table 2)。本地域のパンペリー石は Fe に富むが、結晶構造解析の結果に基づくと X, Y サイトいずれも Al が卓越するアルミノパンペリー石 (Pumpellyite-(Al)) に分類される (Nagashima *et al.*, 2006)。

濁沸石はパンペリー石もしくは、パンペリー石とぶどう石を伴って晶洞鉱物、熱水鉱物の最末期相として産する。その化学組成は、試料 I, II 中に産するものはいずれも誤差の範囲で一致しており平均化学組成から得られる化学式は $(Ca_{0.96}K_{0.02})_{\Sigma 0.98}Al_{2.01}Si_{4.00}O_{12} \cdot 3.59H_2O$ (E=2.86) と表され、ほぼ理想式と一致した。

考 察

本研究は、島根半島北海岸の三津地域に産するぶどう石の産状を晶洞や割れ目に産するもの (ぶどう石 I: Fig. 2a-d), 斜長石を交代して産するもの (ぶどう石 II: Fig. 2e) に分類し、それぞれの産状と化学組成の関係を明らかにした。試料 I にみられる粗粒化した斜長石は熱水変質の影響を受けて汚濁しており (Fig. 3b), 晶洞や割れ目に二次鉱物が産する。それらは熱水の温度低下に伴い、パンペリー石、ぶどう石、濁沸石の順に典型的に産している。この様な過程でこれらの二次鉱物が針状結晶の集合体として生成し、特にぶどう石およびパンペリー石は球状形の集合体となるということが知られている (Schiffman and Liou, 1983)。一方、試料 II は試料 I とは異なり、斜長石は分解され、その仮像中にぶどう石が発達して

いる (Fig. 4a)。試料 II の化学分析でも、斜長石は全く確認されなかったため、熱水により完全に分解されたと考えられる。本地域の変質作用を受けたドレライトに産するぶどう石は高い Fe 含有量を示し、これまで報告されてきた島根半島北海岸の似た産状のぶどう石の特徴と一致する (Kano *et al.*, 1986; Akasaka *et al.*, 2003)。ただし、産状の異なる 2 つのタイプの試料におけるぶどう石の Fe 含有量やその変化は一定ではなく、ぶどう石 I では Fe 含有量はあまり変化しないが (Table 2: 6.1-8.1 wt.% Fe_2O_3)、ぶどう石 II では Fe をほとんど含まないものから Fe に富むもの (Table 2: 0.1-8.6 wt.% Fe_2O_3) まで存在し、産状と化学組成が関係することが明らかになった。

ぶどう石と共生するパンペリー石もまた高い Fe 含有量を示す。通常、高変成作用を被った変成岩に産するパンペリー石は Fe に乏しく、低変成作用を被った岩石に産するもので相対的に Fe に富む傾向があり、 $Fe^{3+}/(Al+Fe^{3+})$ 比は変成度の低下に伴い増加する傾向がある (例えば, Seki, 1961; Surdam, 1969; Coombs *et al.*, 1976; Kano *et al.*, 1986)。また Kano *et al.* (1986) は、島根半島北海岸に産するパンペリー石の化学組成とその変化は、沸石相～ぶどう石-パンペリー石相の変成作用を被った岩石中に産するものに相当すると指摘している。本研究試料に産するパンペリー石は成長初期に Fe 含有量が高く、その後 Fe の漸時的な減少に伴い Al が増加する傾向が見られた。変成岩に産するパンペリー石の化学組成の変化を考慮すると、パンペリー石中の Fe 含有量は温度低下に伴い増加すると思われるが、本研究試料では逆の傾向を示す。これは Fe に富むパンペリー石晶出に伴い、熱水溶液中の Fe 含有量が減少したためと考えられる。その後、温度がパンペリー石安定領域よりも低下したときにぶどう石が、さらなる温度低下により濁沸石が晶出し始めたといえる。また Kano *et al.* (1986) は、残留鉱物とみられるアクチノ閃石の存在を見出し、それがぶどう石などによって交代されていると指摘している。このことから彼らは、2 つかそれ以上の形成ステージが存在する可能性を示唆した。

これまで島根半島北海岸の熱水変質作用を受けて一部が粗粒化したドレライトは、海岸付近でごく一部にのみみられることが知られているため (鹿野・吉田, 1985; 鹿野・中野, 1986; 鹿野ほか, 1991, 1994; Kano *et al.*, 1986), その形成には海水の関与を想定するのが自然であろう。その形成過程として、固化しつつある高温のドレライトの一部に浸入した海水が熱水やガスとなり、局所的にドレライトの再結晶化を引き起こし、その後熱水の温度低下に伴い変質鉱物が晶出すると考えられる。試料 I にみられる汚濁した粗粒な長石からも明らかのように (Fig. 3b), 熱水は斜長石や他の共生鉱物に作用し、空隙や割れ目が存在する岩石の場合、パンペリー石やぶどう石は晶洞鉱物や脈石鉱物として産する (試料 I)。そのため、試料 I のように晶洞内や脈内で周囲の鉱物から供給された元素などを含む液相・気相から直接結晶化したぶどう石の化学組成はあまり変化しないと考えられる。また試料 I 中にみられる斜長石はほぼ Ab 端成分組成を示す。これはドレライト中に産する一般的な斜長石の組成とは明らかに異なることから、熱水による分解～再結晶のプロセスがあったこと示

唆する。一方、空隙や割れ目が存在しない岩石の場合、粗粒化した斜長石の粒間に Fe に富むパンペリー石が生成し、その後、斜長石の An 成分から直接ぶどう石が生成し、最終的に斜長石はぶどう石に完全に交代される(試料 II)。ぶどう石 II の組成変化の範囲が広く、Fe をほぼ含まないものが存在することは斜長石から直接生成したことが原因であろう。このようにぶどう石 I, II の化学組成の違いは、異なる環境におけるぶどう石の晶出プロセスを反映していると結論されるが、全体として両者はドレライトを粗粒化させた液相・気相によって生成されたという点では共通している。加えて、試料 II に産するぶどう石およびパンペリー石の Fe 含有量がいずれも試料 I よりもわずかに高いことは、形成に関係した熱水中の Fe 含有量の違いによるものかもしれない。

パンペリー石は Fe³⁺ 置換体のジュルゴルド石や Fe²⁺ に富む鉄パンペリー石などが独立鉱物種として存在することからもわかるように Fe を多く含むことがある。一方、ぶどう石には Fe を含む独立種は存在せず、一般にその Fe 含有量は共生するパンペリー石にくらべて少ない。しかし、本研究では AlO₆ 八面体の約 45% を Fe が占めるものが確認されており、さらに Zolotukhin *et al.* (1965) は 6 配位席に分布する Fe が Al よりも多いぶどう石の存在を示唆していることから、“フェリぶどう石”が存在する可能性があり、未だ明らかになっていないぶどう石中の Fe の固溶限界についても今後検討する必要がある。また、これまでぶどう石に含まれるすべて 3 価であると考えられてきたが、本研究において Ca が理想値の 2 apfu に達しておらず、且つ Al+Fe 含有量が過剰なぶどう石が確認された (Table 2)。このことはぶどう石の Ca の一部が Fe²⁺ によって置換されている可能性を示唆しており、今後のさらなる検討が必要である。

島根半島北海岸の熱水変質作用を受けたドレライトに産する二次鉱物の組み合わせには多様性がみられることが明らかである。古浦が鼻地域からはぶどう石とパンペリー石の共生、ぶどう石とバビントン石の共生がそれぞれ確認されているが、パンペリー石とバビントン石は共生関係にない (Akasaka *et al.*, 2013)。またバビントン石は結晶性のいい自形の結晶として産し、セクターズリングを示すことが知られている (Akasaka *et al.*, 2013)。このことから、バビントン石は過冷却状態で気相成長したと考えられ、一方、その条件下ではパンペリー石が生成することは不可能であったと予想される。したがって、局所的な生成環境の違いに起因する二次鉱物の分布と生成プロセスの関係を今後検討する必要がある。

謝 辞

本稿を執筆する機会を与えてくださった小室裕明教授、ならびに最終稿をチェックいただきました亀井淳志准教授に感謝いたします。本研究の遂行にあたり、化学分析では山口大

学総合科学実験センター機器分析実験施設 森福洋二技術専門職員にご協力いただきました。

引用文献

- Akasaka, M., Hashimoto, H., Makino, K., and Hino, R., 2003, ⁵⁷Fe Mössbauer and X-ray Rietveld studies of ferrian prehnite from Kouragahana, Shimane Peninsula, Japan. *J. Min. Petr. Sci.*, **98**, 31-40.
- Akasaka, M., Kimura, Y., Omori, Y., Sakakibara, M., Shinno, I., and Togari, K., 1997, ⁵⁷Fe Mössbauer study of pumpellyite-okhotskite-julgoldite series minerals. *Miner. Petr.*, **61**, 181-198.
- Akasaka, M., Kimura, T., and Nagashima, M., 2013, X-ray Rietveld and ⁵⁷Fe Mössbauer study of babingtonite from Kouragahana, Shimane Peninsula, Japan. *J. Min. Petr. Sci.*, **108**, 121-130.
- Coombs, D.S., Nakamura, Y., and Vuagnat, M., 1976, Pumpellyite-actinolite facies schists of the Tavayanne Formation near Loche, Valais, Switzerland. *J. Petrol.*, **17**, 440-471.
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J., 2013, An introduction to the rock-forming minerals. 3rd ed. 549p. The Mineralogical Society, London, UK.
- Kano, K., Satoh, H. and Bunno, M., 1986, Iron-rich pumpellyite and prehnite from the Miocene gabbroic sills of the Shimane Peninsula, Southwest Japan. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **81**, 51-56.
- 鹿野和彦, 中野俊, 1986, 恵曇地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅). 地質調査所, 30p.
- 鹿野和彦, 竹内圭史, 松浦浩久, 1991, 今市地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅). 地質調査所, 79p.
- 鹿野和彦, 山内靖喜, 高安克己, 松浦浩久, 豊遙秋, 1994, 松江地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅). 地質調査所, 126p.
- 鹿野和彦, 吉田史郎, 1985, 境港の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅). 地質調査所, 57p.
- 三浦清, 1973, 島根県およびその周辺地域の新第三紀中性～塩基性貫入岩類にみられる岩石化学的地域性について. 地質学論集, **9**, 173-182.
- Nagashima, M., Ishida, T., and Akasaka, M., 2006, Distribution of Fe among octahedral sites and its effect on the crystal structure of pumpellyite. *Phys. Chem. Min.*, **33**, 178-191.
- 野村松光, 松原聰, 坂野靖行, 1984, 島根県美保町古浦ヶ鼻のバビントン石について. 地学研究, **35**, 153-156.
- Passaglia, E., 1970, The crystal chemistry of chabazites. *Amer. Mineral.*, **55**, 1278-1301.
- Passaglia, E., and Sheppard, R.A., 2001, The Crystal Chemistry of Zeolites. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Application*. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, 69-116.
- 産業技術総合研究所地質調査総合センター (編), 2014, 20 万分の 1 日本シームレス地質図. 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
- Seki, Y., 1961, Pumpellyite in low-grade metamorphism. *J. Petrol.*, **2**, 407-423.
- 新編島根県地質図編集委員会, 1997, 新編島根県地質図 (20 万分の 1)
- Schiffman, P. and Liou, J.G., 1983, Crystallization of coarse-grained prehnite and pumpellyite in hydrothermal experiments and its petrologic implications. *N. Jb. Miner. Abh.*, **146**, 242-257.
- Surdam, R.C., 1969, Electron microprobe study of prehnite and pumpellyite from the Karmutsen Group, Vancouver Island, British Columbia. *Amer. Mineral.*, **54**, 256-266.
- Zolotukhin, V.V., Vasil'yev, Yu. R., and Zyuzin, N.I., 1965, Iron-rich modification of prehnite and new diagram for prehnites. *Dok. Akad. Nau. SSSR*, **164**, 1390-1393.

(受付: 2015 年 9 月 10 日, 受理: 2015 年 10 月 27 日)