

隠岐島後下部中新統中にノジュール状に 産出するワイラカイト*

鳥居直也**・吉村尚久***・島田昱郎****

Wairakite occurred in a nodule-like form from the lower
Miocene of Dôgo, Oki Islands

Naoya TORI, Naohisa YOSHIMURA and Ikuro SHIMADA

はじめに

ワイラカイト(ワイラケ沸石・wairakite)はニュー
ジーランド北島のワイラケ地熱地帯で得られたボー
リングコア中より 1955 年にその産出が STEINER によ
って初めて報告された(STEINER, 1955). またその X 線
的性質については COOMBS (1955) によって報告され
た. それによるとワイラカイトは理想化学式は CaAl_2
 $\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ であり, 単斜晶系, 空間群 Ia もしくは
 I_2/a , 格子定数は $a=13.69 \text{ \AA}$, $b=13.68 \text{ \AA}$, $c=13.56$
 \AA , $\beta=90.5^\circ$ である. また特有のラメラ状双晶が見ら
れる. 今日ではワイラカイトは地熱地帯においてごく
普通に見られる鉱物の一つで, 方沸石との間に固溶体を
形成することが知られている(HARADA and SAKURAI,
1967; SEKI and OKI, 1967; SEKI, 1971a, b; HARADA
et al., 1972 など). SEKI (1971 b) は, 丹沢, 富士川
等の地域において方沸石-ワイラカイト固溶体につ
いて研究し, 緑れん石, ブドウ石と共生している方沸石-
ワイラカイト固溶体の方沸石組成-ワイラカイト組成
の比が変成時の水蒸気圧を知る上での指標となりう
ることを指摘している. また水熱合成では, 化学組成は
ワイラカイトのそれであっても結晶系は正方晶系も
しくはそれに近いワイラカイトが単斜晶系のものよりも
簡単に得られることが報告されている(BARRER and
DENNY, 1965 など). また天然においても兵庫県波賀町
引原より化学組成上は典型的ワイラカイトであるが X
線粉末回折と赤外吸収スペクトルのデータからは無秩

序型と判断される(正方晶系?)ワイラカイトが報告
されている(NAKAJIMA, 1983). 筆者らの 1 人鳥居は
1982 年, 隠岐島後下部中新統中にワイラカイトを豊富
に含み灰白色を呈する石英安山岩質砂質凝灰岩を発見
し, その一部から径数 cm~20 cm 以上の大部分ワイ
ラカイトから成る白色団塊を見出した. 現在このワイ
ラカイトについて研究中であるが, 小論ではとりあ
えずこのノジュール状に産するワイラカイトの鉱物学的
記載を行い, 産状について報告する.

産出地点及び産状

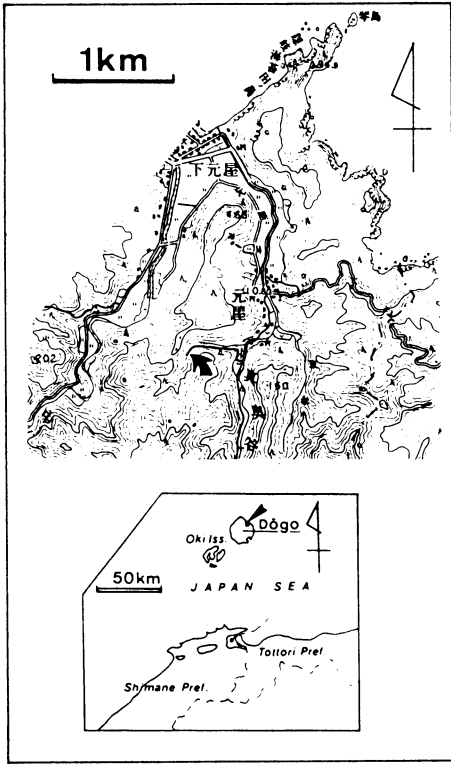
ノジュール状ワイラカイトの産出地点は隠岐郡西郷
町中村上元屋奥林道安長線沿いである(第 1 図). また
この林道沿いの数地点と林道西方の斜面ではワイラカ
イトを豊富に含む灰白色凝灰岩が見られる. 第 2 図は
ノジュール状ワイラカイトが見られる林道沿いの露頭
のスケッチである. ノジュール状ワイラカイトは石英
安山岩質砂質凝灰岩中より産するが, この凝灰岩には
青緑色部と灰白色部が見られ, 両者は一部で帯状配列
(層理面に平行であり, 級化構造を呈する砂質凝灰岩中
の粗粒部が灰白色化している)をしている. ノジュール
状ワイラカイトは灰白色部の一部に見られる. 径 2
~5 cm 程度のものが多いが, 最大のものでは 20 cm
以上に達するものが見られる. この“ノジュール”(と
りあえずこのように称する)と周囲の灰白色砂質凝灰
岩との境界は比較的明瞭である. 石英安山岩質砂質凝
灰岩は葉理の発達した黒色頁岩によって整合に被覆さ
れる. 走向・傾斜は頁岩-凝灰岩の境界部で $N. 67^\circ E., 20^\circ$
 $74^\circ N.$ であるが, この付近の構造は非常に乱れており,
周辺地域での一般的な走向・傾斜は $N. 70^\circ \sim 80^\circ E., 20^\circ$
 $\sim 40^\circ N.$ である. また石英安山岩質砂質凝灰岩は安山
岩岩脈によって貫かれている. この安山岩岩脈は変質

* 日本岩石鉱物鉱床学会(1984年, 仙台)で講演.

** 新潟大学理学部地質学鉱物学教室(昭和58年 島根大学理学部地質学科卒業)

*** 新潟大学理学部地質学鉱物学教室(昭和56年度 島根大学理学部非常勤講師)

**** 島根大学理学部地質学教室.



第1図：ノジュール状ワイラカイトの産出地点（隠岐郡西郷町中村上元屋奥林道安長線沿い）—国土地理院発行5万分の1地形図「西郷」を使用—

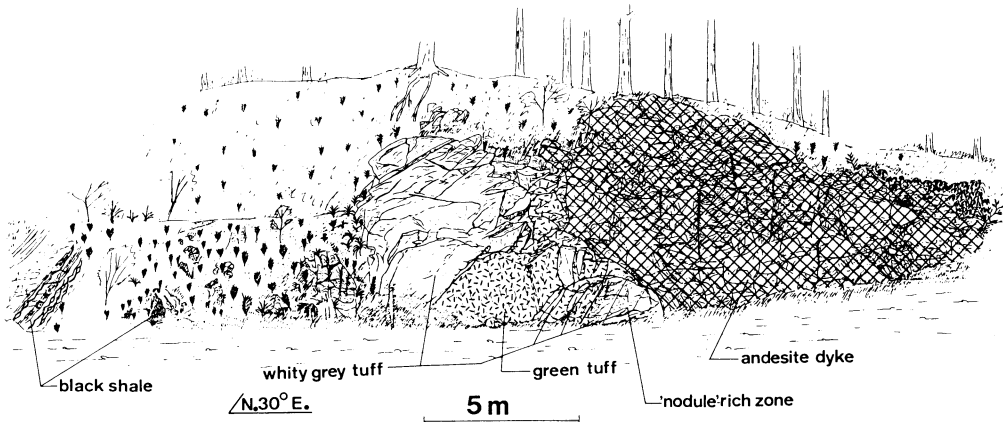
して暗緑色を呈しており、方解石の細脈に富んでいる。この安山岩岩脈の貫入とワイラカイトの生成との間の関連性についてはいまだ明らかでない。ワイラカイト

を生成している凝灰岩の分布はNE-SW方向に伸びた長さ約250 m、幅10～20 mのごく狭い地域に限定されている。ワイラカイトが見られる地域の周囲は熱水変質によって安山岩溶岩がしばしばプロピライト化した熱水変質帯である（鳥居，1984）。ノジュール状ワイラカイトが産する地点付近の地層は山崎（1984）の時張山層と呼ばれる安山岩質、石英安山岩質、流紋岩質の火山岩類を主とした下部中新統陸成～陸水成層である。

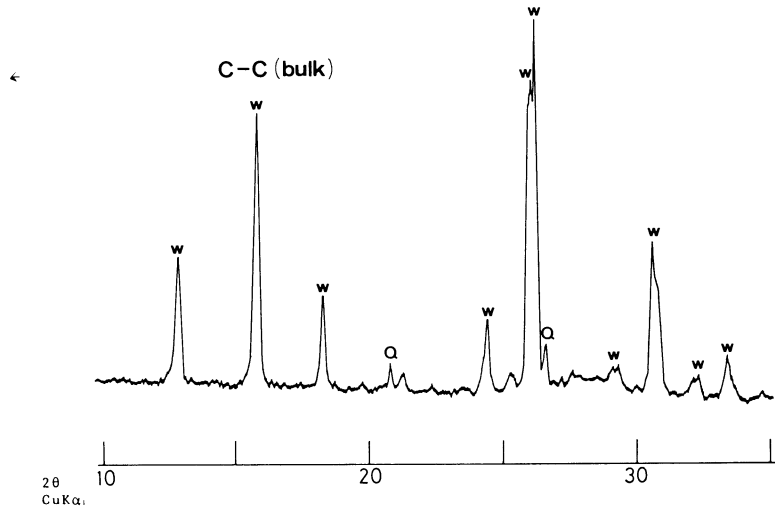
ノジュール、の構成鉱物

第3図はノジュールをそのまま粉砕し、X線粉末回折装置によって得られた回折パターンである。X線粉末回折装置は理学電機社製（回折線湾曲結晶モノクロメータ付属）で、スリット系は $1^{\circ}-1^{\circ}-0.15\text{ mm}$ を使用した。

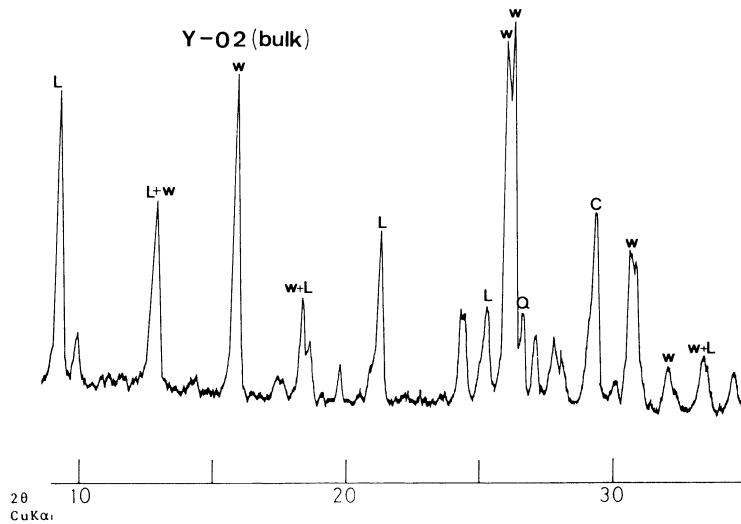
ノジュールには2つのタイプが認められ、1つはほとんどワイラカイトより成り、若干の石英、方解石、濁沸石が認められるもの（第3図a）、他の1つは濁沸石が多く含有されるもの（第3図b）である。この2つのタイプのノジュールの空間的産出位置関係は現時点では不明である。ノジュールのうちワイラカイトが大部分を占めるものの岩石薄片を作成し顕微鏡下で観察するとワイラカイト、濁沸石、方解石、石英・緑れん石、スフェーンといった鉱物が認められる。濁沸石と方解石はしばしば脈状にワイラカイトを切っている。緑れん石は方解石の周縁部に見られる。スフェーンは微小な自形結晶が点在する。ワイラカイトにはほぼ直交するラメラが見られるが、このラメラはSTEINER（1955）等に記載されたラメラ状の集片双晶とは違ったものようであり、現在検討中である。



第2図：ノジュール状ワイラカイトを産する露頭のスケッチ



第3図 a : C-CノジュールのX線粉末回折パターン
W : ワイラカイト, Q : 石英



第3図 b : Y-02ノジュールのX線粉末回折パターン
W : ワイラカイト, Q : 石英, L : 濁沸石, C : 方解石

ワイラカイトの鉱物学的記載

大部分ワイラカイトより成るノジュールを粉碎し、酢酸処理によって方解石を除去し、ほぼワイラカイトのみから成る試料を5個作成し、分析用試料とした。試料番号はC-A, C-B, C-C, Y-01, Y-03である。

1. 化学組成

C-C試料について SiO₂と Al₂O₃, H₂O (+)(ignition loss), H₂O (-)は湿式分析法, その他の元素は原子吸光分析法によって分析した。分析結果を第1表に, COOMBS (1955) によるワイラケイ産の試料, NAKAJIMA (1983) による兵庫県引原産の試料の分析値とともに示す。これを見ると化学組成上は、隠岐島後産ワイラカイトと典型的ワイラカイトとの間には大

第1表：化学組成

Chemical Composition			
	OKI (C-C)	Wairakei*	Hikihara**
SiO ₂	55.26	55.9	55.13
TiO ₂	tr	n.d.	0.01
Al ₂ O ₃	21.07	23.0	22.06
Fe ₂ O ₃)0.84	—)0.01
FeO		—	
MnO	tr	—	0.02
MgO	0.16	—	n.d.
CaO	11.54	11.7	11.64
Na ₂ O	0.28	1.06	0.67
K ₂ O	0.53	0.16	0.01
SrO ^{***} e.t.c.	n.d.	0.07	—
H ₂ O (+)	8.88	8.35	7.64
H ₂ O (-)	0.34	0.15	0.92
Total	98.90	100.39	98.21

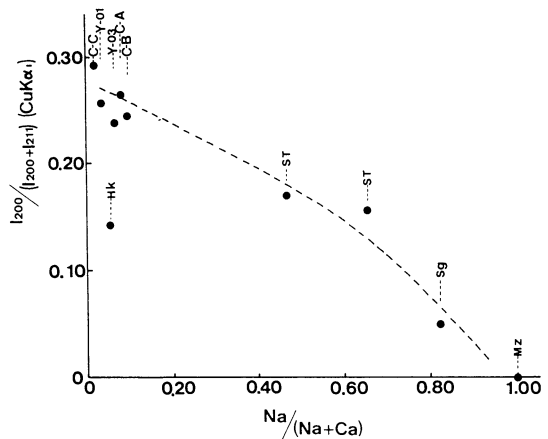
* Steiner, 1955
 ** Nakajima, 1983
 *** SrO, Cs₂O, Rb₂O

きな差異は認められない。

2. X線粉末回折法による分析

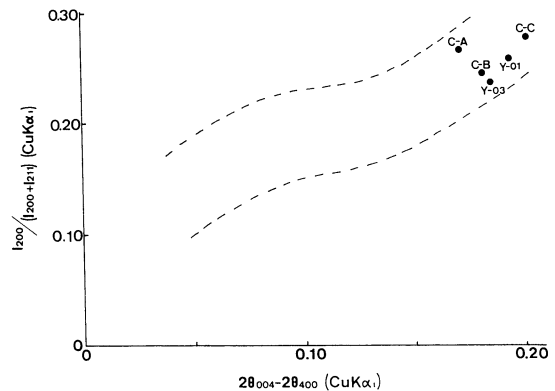
5 試料について検討を行い、格子定数を決定した。結果を第2表に示す。(422)回折線と(4̄22)回折線は明瞭に区別され、(5̄21)や(5̄52)回折線が存在し、明らかに単斜晶系であることを示している。(400)回折線と(004)回折線の分離も明瞭である。ワイラケイ産試料の格子定数(COOMBS, 1955)と比較して、隠岐島後産ワイラカイトはβ値が若干大きい。

第4図はSEKI (1971b)に従ってI₂₀₀/I_{200+I₂₁₁}値とNa/(Na+Ca)値の関係を示したものである。破線左上端がワイラカイト端成分、右下端が方沸石端成分各100%を示す。新潟県間瀬産の方沸石はワイラカイト



第4図：I₂₀₀/I₂₀₀ + I₂₁₁ と Na/Na + Ca の関係、HK：兵庫県引原産無秩序型ワイラカイト (NAKAJIMA, 1983), ST：南部丹沢産ワイラカイト—方沸石固溶体 (SEKI and OKI, 1969), Sg：菅島産非等軸方沸石 (HARADA and SAKURAI, 1967), Mz：新潟県間瀬産方沸石

ト成分を全く含まない。南部丹沢山地 (SEKI and OKI, 1969), 菅島 (HARADA and SAKURAI, 1967) の方沸石—ワイラカイト固溶体は様々な中間の性質を示すが、隠岐島後産ワイラカイトはほぼワイラカイト端成分に近い位置にプロットされる。また第5図はSEKI (1971b)の2θ₀₀₄ - 2θ₄₀₀とI₂₀₀/I₂₀₀ + I₂₁₁との関係を示す図であるが、ここでもやはり隠岐島後産ワイラカイトはワイラカイト端成分に近い位置にプロットされる。これらのことから隠岐島後産ワイラカイトはX線的にもほぼ典型的なワイラカイトと考



第5図：I₂₀₀/I₂₀₀ + I₂₁₁ と 2θ₀₀₄ - 2θ₄₀₀ の関係

第2表：X線粉末回折法による分析結果

*：ワイラケイ産ワイラカイト (COOMBS, 1955)

<u>XRD data for wairakites</u>						
hkl	C-A	C-B	C-C	Y-01	Y-03	Wairakei*
200	6.829	6.829	6.842	6.866	6.814	6.85
211	5.565	5.563	5.569	5.591	5.557	5.57
220	4.827	4.825	4.831	4.845	4.821	4.84
321	3.632	3.634	3.637	3.644	3.631	3.64
400	3.407	3.409	3.412	3.412	3.410	3.42
004	3.386	3.386	3.386	3.387	3.386	3.39
441,330	3.267	3.214	3.211	---	3.223	3.21
420	3.063	3.054-60	3.044-68	3.070	3.042-61	3.04-6
332,332			2.914			2.909
323)2.905)2.903	2.901)2.911)2.903	2.897
422	2.780	2.779	2.783	2.787	2.777	2.783
422	2.683	2.766	2.764	2.771	2.764	2.770
431)2.676)2.674)2.677)2.682)2.673	2.680
431						2.67
521	---	2.517	2.504	---	---	2.50
125,521	2.486	2.485	2.486	2.491	2.485	2.489
440	2.414	2.397	2.414	2.419	2.413	2.418
530	2.342	2.342	2.342	2.346	2.342	2.35
442,600	2.278	2.262-76	2.277	2.285	2.263-77	2.26-28
116,532	2.212	2.211	2.212	2.215	2.211	2.215
620	---	---	2.144	---	2.141	2.17
206	2.143	2.142	2.127	2.145	2.126	2.147
541	2.113	2.114	2.114	2.115	2.112	2.115
415	2.092	2.088	2.092	2.096	2.096	2.095
216,631	1.994	1.995	1.994	1.997	1.994	1.996
543	----- (silicon standard) -----					
640	1.886-93	1.876-91	1.887-93	1.888-91	1.885-92	1.885-95
552	---	---	1.865	---	---	1.867
633,552	1.854	1.854	1.854	1.856	1.854	1.857
217	---	1.842	1.843	---	1.843	1.844
642	1.819	1.817	1.819	1.820	1.817	1.822
327,732	1.729	1.728	1.721-29	1.731	1.726-29	1.722-32
800	1.704	1.704	---	---	1.703	1.708
008	---	1.692	---	---	---	1.696
554,741	---	1.676	1.676	---	1.674	1.680
820,644	---	1.654	---	---	---	1.66
a	13.63Å	13.63Å	13.64Å	13.57Å	13.62Å	13.69Å
b	13.76Å	13.66Å	13.73Å	13.89Å	13.70Å	13.68Å
c	13.69Å	13.52Å	13.58Å	13.71Å	13.57Å	13.56Å
β	91.13°	90.31°	90.61°	90.70°	90.51°	90.30°

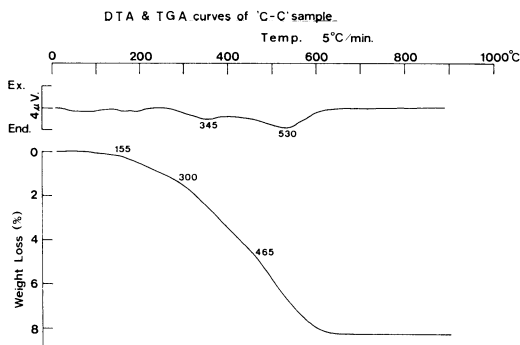
えられる。

3. 熱的挙動

(1) 示差熱分析及び熱重量分析

熱的挙動を調べるため熱分析を行った。装置は理学電機社製サーモフレックス高温型TG-DTAを使用し、実験条件は昇温速度 $5^{\circ}/\text{min}$ 、Pt-容器、試料 40 mg で行った。C-C 試料の示差熱分析曲線及び熱重量分析曲線を第 6 図に示す。まず示差熱分析曲線を見ると 345°C 付近、 530°C 付近に吸熱ピークが認められる。HARADA *et al.* (1972) によればワイラケイ産ワイラカイトの示差熱分析曲線には 535°C 付近に吸熱ピークが認められるが、 345°C 付近のものは認められず、他方、菅島産非等軸方沸石では 350°C を中心として幅広い吸熱ピークが認められる。また NAKAJIMA (1983) は引原産の無秩序型ワイラカイトの熱分析を示し、 390°C 及び 500°C に吸熱ピークが存在することを報告した。実験条件の相違もあって吸熱ピークの温度が相違するが、2つのピークが認められることは本試料と一致しており興味深い。このことから C-C 試料は示差熱分析曲線を見る限りでは典型的ワイラカイトとは相違しており、無秩序型の性格を兼ねそなえているものと考えられる。すなわち本試料には秩序型ワイラカイトと無秩序型ワイラカイトが混在していることを暗示しているものと見ることができる。

また熱重量分析曲線を見ると、 100°C 付近から 650°C 付近にかけて脱水による減量が見られるが、これは一様な減量ではなく、 155°C 、 300°C 、 465°C 付近に各各屈曲点が見られ、いわゆる沸石水が様々な状態で見られていることを示している。



第 6 図：C-C 試料の示差熱分析曲線及び熱重量分析曲線

(2) 加熱処理

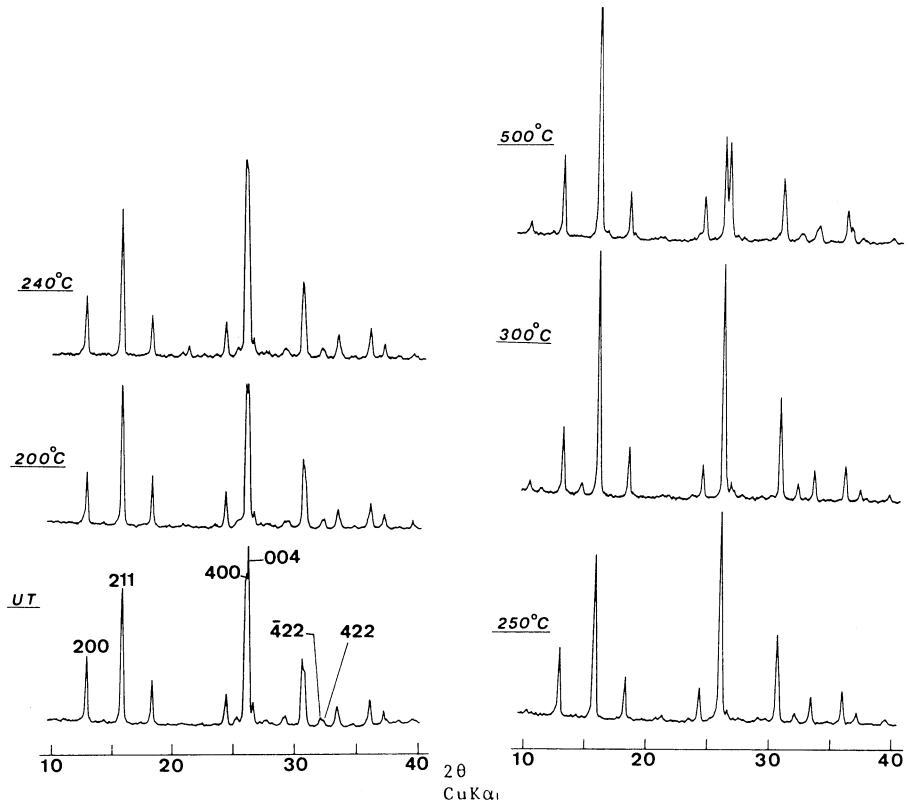
C-C 試料を 100°C 、 200°C 、 230°C 、 240°C 、 250°C 、 300°C 、 350°C 、 400°C 、 450°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C で各 12 時間加熱し、X 線粉末回折法と赤外線吸収スペクトル分析によって変化を調べた。

a. 加熱処理後の X 線の変化

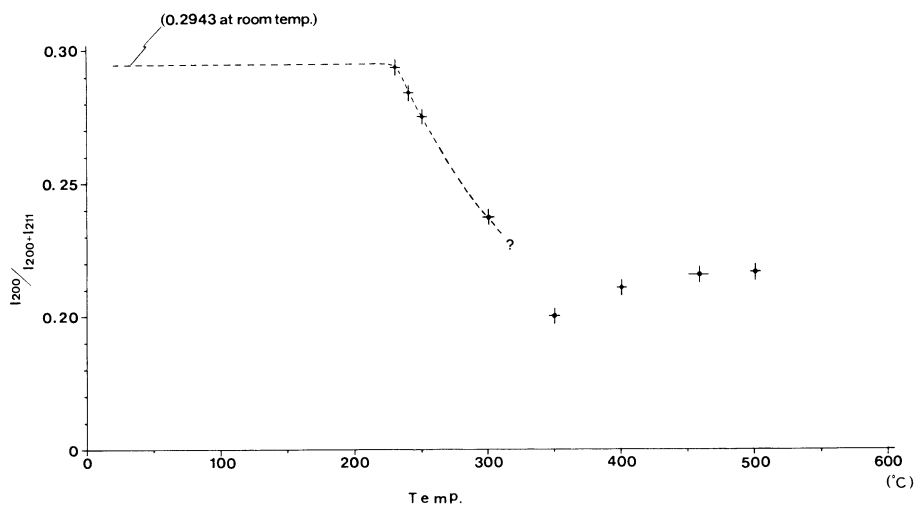
第 7 図に無処理、 200°C 、 240°C 、 250°C 、 300°C 、 500°C 加熱（各 12 時間）後の X 線粉末回折パターンを示す。無処理のものでは (004) と (400)、 $(\bar{4}22)$ と (422) の各回折線は分離が明瞭である。 200°C 加熱後は、(004) 回折線と (400) 回折線の強度はほぼ同程度となるが明らかに分離している。しかし 240°C 加熱後は両者の分離が悪くなり、 250°C 加熱後は 1 つの鋭いピークとなる。同時に $(\bar{4}22)$ 回折線と (422) 回折線の分離も認められず、無秩序化していることがわかる。 300°C 加熱では (211) 回折線の強度が強くなってくる。 500°C 加熱では新たな回折線の出現が認められる。これらのことから、C-C 試料は 12 時間加熱では 240°C ~ 250°C 付近で無秩序化することがわかる。NAKAJIMA (1983) によれば、引原産無秩序型ワイラカイトは典型的ワイラカイトと比較して (200) 回折線強度が (211) 回折線に対して弱いという特徴がある（第 4 図）。隠岐島後産ワイラカイト（C-C 試料）は室温では $I_{200}/I_{200} + I_{211}$ 値が 0.294 程度で典型的ワイラカイトと言えるものであるが、12 時間加熱で 230°C 付近から (200) 回折線強度が (211) 回折線強度に比して弱くなり始め 350°C 付近まで直線的に $I_{200}/I_{200} + I_{211}$ 値が減少し、それ以上の温度ではあまり変化しなくなる（第 8 図）。これらのことから隠岐島後産ワイラカイト（C-C 試料）は 12 時間加熱で 230°C ~ 240°C 付近から無秩序化して行くことが明らかとなった。なお加熱時間を 24 時間、36 時間と変えても 12 時間加熱のものと同様の温度で同様の変化が見られた。

b. 加熱後の赤外線吸収スペクトルの変化

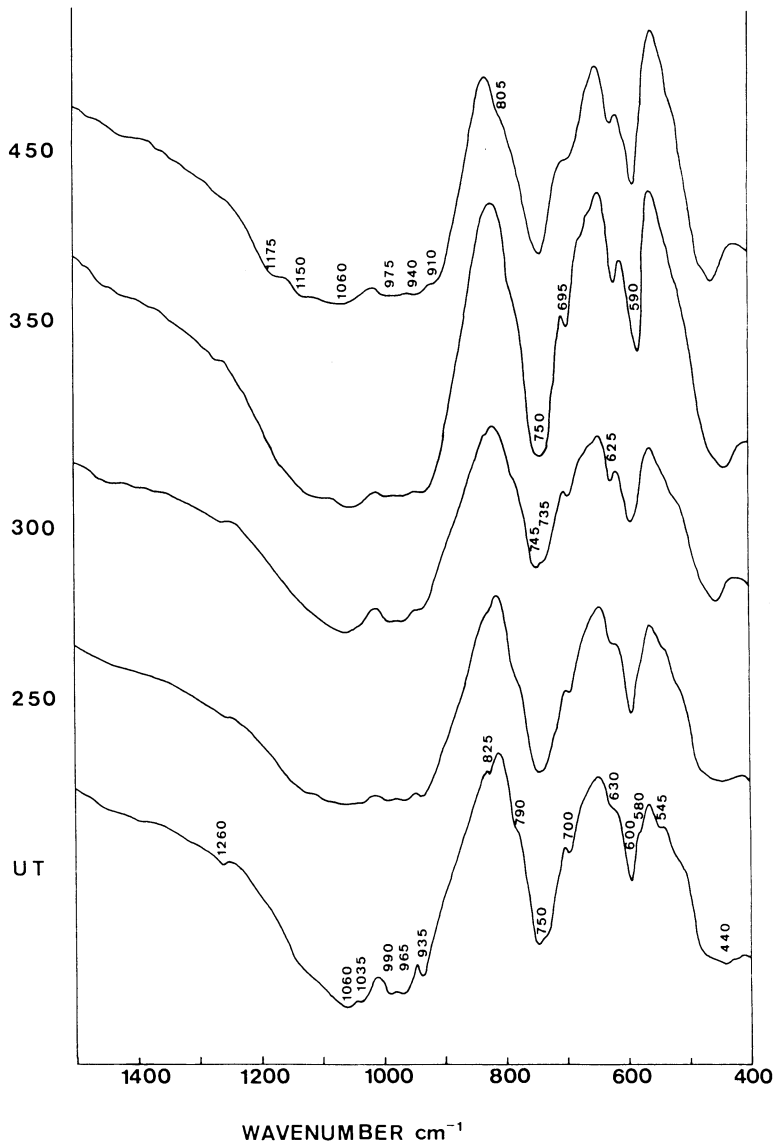
第 9 図に無処理、 250°C 、 300°C 、 350°C 、 450°C 加熱（12 時間）の試料の赤外線吸収スペクトルを示す。無処理のものは HARADA *et al.* (1972) のワイラケイ産ワイラカイト、NAKAJIMA (1983) の合成ワイラカイトの赤外線吸収スペクトルとほぼ一致し、典型的ワイラカイトのそれである。加熱して行くと $900 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークがブロードになる傾向が見られ、無秩序化していくことがわかる。この傾向は長石の加熱による赤外線吸収スペクトルの変化 (LAVES and HAFNER, 1956) と一致している。



第7図：C-C試料の加熱実験（12時間）におけるX線粉末回折パターンの変化



第8図：C-C試料の加熱実験（12時間）における $I_{200}/I_{200}+I_{211}$ と加熱温度との関係



第9図：C-C試料の加熱実験（12時間）における赤外線吸収スペクトルの変化

ま と め

隠岐島後下部中新統時張山層の石英安山岩質砂質凝灰岩中より大部分ワイラカイトから成る“ノジュール”が産出する。“ノジュール”は平均径2～5 cm、最大20 cm以上のものが見られる。“ノジュール”も含めてワイラカイトの産出する地域はNE-SW方向に伸びた250 m×10～20 m程度の狭い範囲に限られる。“ノジュール”の大部分を構成するワイラカイトは、化学組成、

X線の性質、赤外線吸収スペクトルからは典型的ワイラカイトであるが、示差熱分析曲線からは無秩序型ワイラカイトの存在が推定され、秩序型ワイラカイトと無秩序型ワイラカイトが混在している可能性がある。また光学的性質も典型的ワイラカイトのそれとは違ったものであり検討中である。

隠岐島後産ワイラカイトはノジュール状の産状を示すことが最大の特徴であり、このような産状を呈するワイラカイトは筆者らの知る限りでは他に報告例はな

い。今後は隠岐島後の熱史を解析して行く上でもこのようなノジュール状ワイラカイトの成因については検討して行く必要がある。本稿ではその基礎として産状の記載と鉱物学的性質について報告した。

謝 辞

新潟大学地質学鉱物学教室の赤月純治氏には結晶構造に関して御教示いただいた。また島根大学地質学教室の鈴木徳行氏には産状について御教示いただいた。厚くお礼申し上げます。

文 献

BARRER, R. and DENNY, P. J., 1961: Hydrothermal chemistry of the silicates. Part X. A partial study of the field $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Jour. Chem. Soc. London*, 983-1000.
 COOMBS, D. S., 1955: X-ray observation on wairakite and non-cubic analcime. *Min.* **30**, 691-698.
 HARADA, K. and SAKURAI, K., 1967: A "calcian analcime" in ophiolite from Sugashima, Mie Prefecture, Japan. *Proc. Jap. Acad.*, **43**, 889-894.
 ———, TANAKA, K. and NAGASHIMA, K., 1972: New data on the analcime-wairakite series. *American Mineralogist*, **57**, 924-931.
 LAVES, F. and HAFNER, S., 1956: Ordnung/Unordnung

und Ultrarotabsorption I. (Al-Si)-Verteilung in Feldspäten. *Zeit, Krist.*, **108**, 52-63.
 NAKAJIMA, W., 1983: Disordered wairakite from Hiki-hara, Haga Town, Hyōgo Prefecture. *Bull. Fac. Educ. Kobe Univ.*, **70**, 39-46.
 SEKI, Y., 1971a: Some physical properties of analcime-wairakite solid solutions. *Jour. Geol. Soc. Jap.*, **77**, 1-8.
 ———, 1971b: Wairakite-analcime solid solution as an indicator of water pressure in low-grade metamorphism. *Jour. Geol. Soc. Jap.*, **77**, 667-674.
 ——— and OKI, Y., 1969: Wairakite-analcime solid solutions from low-grade metamorphic rocks of the Tanzawa Mountains, central Japan. *Mineral. J. Jap.*, **6**, 36-45.
 STEINER, A., 1955: Wairakite, the calcium analogue of analcime, a new zeolite mineral. *Min. Mag.*, **30**, 691-698.
 TOMITA, T., 1936: Geology of Dogo, Oki Islands in the Japan Sea. *Jour. Shanghai Sci. Inst.*, Sec. II. Vol. 2, no. 4, 37-146.
 山崎博史, 1984: 隠岐島後中新統, 島根大地質学研報, **3**, 87-97.
 吉村尚久・中島和一・高島勲, 1978: 変質鉱物としての沸石. 地球科学, **32**, 151-165.