

福井県南条山地の白色チャートの内部構造と続成作用の役割

服部 勇*

HATTORI Isamu (1993) Internal texture of white chert in the Nanjo Massif, Fukui Prefecture, Central Japan and its diagenetic modification. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.44(7), p. 455-469, 5plate.

Abstract: Thick white chert layers form hill-top ridges in the Nanjo Massif. Generally, they do not yield radiolarians. Internally, the white chert is composed of white milky part, transparent part, and black part. It seems that the transparent part is formed by the silica solution squeezed out of the white part. A kind of red penetrant can be permeated easily into the white part, the color of which becomes red and beautiful. This means that the white milky part is very porous. According to the petrographic observation, the white part is primary, and the transparent part is secondary.

Under the scanning electron microscope, abundant euhedral authigenic minerals are observed in the white part. These minerals seem to have been silicified, but are concluded to have been formed diagenetically. Some of their morphologies are similar to authigenic phillipsite found in the marine sedimentary rocks. During the marine diagenesis, the textures of siliceous sediments can be modified and some species of authigenic minerals are completely silicified. These processes are concluded to have been important in chertification of some of the white cherts in the Nanjo Massif.

The geologic significance of authigenic zeolitic minerals in marine sedimentary rocks including phillipsite and clinoptilolite is reviewed.

要 旨

南条山地の尾根を形成している白色厚層チャートからは、一般的に、放散虫などが抽出されにくい。この白色チャートの内部は白色部、透明部、黒色部からなっている。透明部は白色部から絞り出されたように見える。白色部はたいへんポーラスであり、赤色浸透液が容易に浸透する。組織を詳しく観察すると、白色部が一次的であり、透明部は二次的であると判断される。

電子顕微鏡観察により、白色部には初生的には珪酸塩自生鉱物と考えられる微細な自形鉱物が含まれることが分かった。この鉱物はチャートが続成作用を受けているときに形成された自生鉱物であり、現在は珪化されていると判断された。この自生鉱物の中には形態上 phillip-

siteの仮像と判断されるものも含まれている。現在チャートに分類される岩石は堆積時の組織や鉱物組成を続成過程の間に大きく変化させている場合がある。このプロセスは南条山地の一部の白色チャートの形成に大きく作用したと結論された。

海洋底堆積物中の自生鉱物である phillipsite や clinoptilolite などの産状についてもレビューした。

1. はじめに

チャートの微細構造を電子顕微鏡(以下電顕)で観察できるようになり、チャートの成因に迫る事実が多く見つけてきた。特に、岩石顕微鏡では認定不可能なミクロン単位の構造(組織)の観察には電顕が素晴らしい威力を発揮した。例えば、Opal-CTで形成されている lepisphere

*福井大学教育学部地学教室, 福井市文京3-9-1.

Keywords: diagenesis, chertification, marine zeolite, porosity, deep sea sediment, petrography

(Wise and Kelts, 1972) やチャート中の微小空隙 (Folk and Weaver, 1952) の観察や確認などは重要であった。微細鉱物そのものの観察にも電顕の利用は不可欠である。通常の顕微鏡用薄片は厚さが20~25ミクロンであり、それより細かい組織や鉱物は岩石顕微鏡では同定できない。事実、岩石顕微鏡では単調な様相を示すチャートの薄片をフッ酸でエッチングして実体顕微鏡や電顕で観察すると、無数の微細組織が浮かび上がってくる (Plate 1A, 1B)。これらの微細組織が意味するところを調べるため、福井大学地学教室では数年前からチャートの観察を、岩石顕微鏡、実体顕微鏡、電子顕微鏡の3つで行うようにしてきた。特に配慮してきたことは3つの顕微鏡により観察している部分が相互に対応できるようにすることであった。今回は一連の作業の中で判明した白色チャート中の微細空隙と続成作用の効果の大きさについて報告し、さらに予想外に見つかった自生鉱物の痕跡について記述し、珪化作用の激しさを実証する。現在チャートと認定される岩石の組成・組織がその岩石の堆積時のそれらとは大きく異なっている場合があることを強調する。

この報告をまとめるにあたり、電子顕微鏡写真に写っている自生鉱物について教授を頂いた米国地質調査所 J. R. Hein 博士とテキサス大学 R. L. Folk 教授に深く感謝する。また、テキサス大学 P. Noble 博士からは Folk 教授の見解を電子メールにて連絡していただいた。この原稿の査読者からは有益な指摘をいただいた。あわせて謝意を表す。本研究の経費の一部に文部省科学研究費補助金 (総合研究 (A)、放散虫による顕生代海域環境の地史的変動の研究、代表者 八尾 昭、課題番号 04304009) を充てた。

2. 地質概説とチャート試料

福井県南条山地は美濃帯の北西端に位置し、中生代の地層が広く分布している。この地域の層相分布は服部・吉村 (1982) によって大きく4つに分類された。つまり、オリストストロームである春日野相 (放散虫解析による最も若い地層の年代は最前期ジュラ紀)、グレイワッケ質砂岩・頁岩とチャートブロックから構成される今庄相 (放散虫解析による最も若い地層の年代は前期ジュラ紀)、アルコース質粗粒砂岩と厚層チャートから構成される高倉相 (放散虫解析による最も若い地層の年代は中期ジュラ紀)、中粒の砂岩を主体とする東俣層 (時代不明) の4つである。各々から産出する放散虫化石については服部・吉村 (1982)、服部 (1989) などにより紹介されている。

高倉相中のチャートは赤色薄層 (20m以下) チャートと白色厚層 (100m以上) チャートの2つに分類できる。赤

色薄層チャートは赤色頁岩 (マンガンノジュールを含む) を伴い、一般に後期三畳紀から前期ジュラ紀の放散虫を含む。一方、南条山地の山岳地帯の尾根を形成している白色厚層チャートはアルコース質砂岩や黒色頁岩の近くに出現するが、赤色頁岩などとは離れている。白色チャートから放散虫などをほとんど抽出できないが、希に取り出される放散虫やコノドント化石は三畳紀を示す。

白色厚層チャートには、黒色チャート、緑色チャート、そして希に赤色チャートが含まれるが、野外で目だつのは厚層 (単層の厚さが20cm以上) の白色チャートであり、所によっては厚い白色チャートが何十枚と重なっている。緑色チャートや赤色チャートではチャート層の間に発達する、いわゆる粘土質の挟みが薄いながらも認められるが、白色チャートや黒色チャートではほとんど認められない。

今回紹介する高倉相中の白色チャートは福井県池田町の冠山北斜面を走る冠山林道沿いに発達する厚層チャートから採取した。このチャートはほぼ東西に分布している。林道が3回このチャートを横断しており、ほぼ連続的露頭が3回露出している。チャートの南限、北限は断層と判断される。内部の上下関係は不明である。全体的には北に60°程度傾斜している。南限に近いところでは、著しく炭質物を含む黒色層が数枚挟まっている。その周囲のチャートも黒色を呈する。北側 (見かけ上位) に向かって、白色チャートが多くなる。白色チャートの単層の厚さは50cmを越える場合がある。白色チャートには層間のいわゆる粘土層が発達しないことが多いが、チャートが緑色を帯びようになると緑色の層間物質が挟まっていることがある。緑色チャートの一部には、わずかながら赤色を残していることがある。層内褶曲は著しく、白色チャートも同様に褶曲している。

このチャートの連続露頭で放散虫解析を試みた。南側の黒色炭質物が多く含まれる部分では保存が悪いが、三畳紀型の放散虫が得られている。一方、北側では、特に白色チャートが卓越する部分では、全く放散虫は得られなかった。

白色チャートの北端近く (見かけ最上位、東経136°24'32.4"、北緯35°41'27"、2万5千分の1地形図「冠山」) に厚さ50cm程度のドロマイト層が挟まれている。ドロマイト層の東端と白色チャートの境界は不規則な曲面であるが、完全に密着している。ドロマイト層内には数ミリから数センチ大のチャートの角礫が散在している。ドロマイト層そのものには堆積構造などは発達せず、全体的に塊状である。ドロマイト層の西にはやはり、白色チャートが発達するが、両者の間は断層で切られている。断層破砕帯

の幅は数センチから10数センチである。ドロマイト層は暗褐色から濃い茶色を呈するが、新鮮な部分は灰色から薄い緑色を示す。ドロマイト層の中には生物起源と思われるような組織が残っているが、詳細は不明である。ドロマイト試料の薄片観察では、ドロマイト層は自形、他形のドロマイトからなっている。採取した位置によっては、角礫状のチャートを含む。外形が石膏と全く区別つかないドロマイトも多数含まれている。それらは本来的には石膏がドロマイト化したものであろう (Hattori, 1989)。南条山地ではこのようなチャート+ドロマイトの組み合わせがもう1ヶ所で見つかっている。今回報告する白色チャートはこのドロマイト層の両側10m以内から採取した。

3. 白色チャートの室内観察

白色チャートは、肉眼的には、白色部とその中に散点的に含まれる黒色のパッチよりなる (Plate 2A)。黒色の部分から白色の部分への移り変わりは漸移的であったり、シャープな境界を持つ場合とがある。黒色部は白色部の中に散在する場合他に、細かい割れ目に沿って発達している場合もある。散在する黒色部と割れ目に沿う黒色部が成因的に同じかどうかは分からない。さらに詳しく見ると、白色部は本当に白色の部分と半透明な部分とに区別される (Plate 2B)。白色の部分は角礫状であり、その隙間を透明な部分が埋めているように見える。

岩石顕微鏡下では、透明な部分が白色部の中に孤立していたり、また逆の場合もある (Plate 1C, 1D)。顕微鏡下で薄い茶色あるいは黒色に着色している部分がある (Plate 2A)。茶色の部分と黒色の部分は内部の状態に差がないので、本来は同じものであろう。黒色部と白色あるいは透明な部分は線状に境される場合と、漸移的である場合がある。黒色部にはさらに濃く着色した細脈や、逆に、透明な脈が不規則に含まれる。岩石顕微鏡下では、白色部は比較的均質な細粒石英からなる。一方透明な部分は、より大きい石英の粒の集合あるいは脈であったり、普通玉髄の脈であったりする。顕微鏡下では、黒色部がporousに見えるので、次の方法でその点を確かめた。

薄片用スライドガラスに厚さ1cm程度の研磨片 (1/4 μm のダイヤモンドペーストで研磨したもの) をエポキシで張り付ける。この研磨片を実体顕微鏡や反射顕微鏡で観察した後、非破壊検査用染色浸透探傷剤 (今回用いた探傷剤は特殊塗料株式会社製SUPER-CHECK, 赤色) をピーカに薄く浸し、そこに研磨面が下、スライドガラスが上になるように研磨片を逆さまに置く。そのまま1日から1週間放置する。この方法では、もし空隙があれば、探傷

剤を毛細管現象で吸い込むことになる。充分乾燥した岩石であれば、この探傷剤は1 μm 程度のスペースには容易に浸透していく。実験終了後、研磨面をアセトンでよく拭き、さらにもう一度ダイヤモンドペーストで研磨する。この作業により、表面に付着しているだけの赤色探傷剤は除去される。チャートの研磨片の実体顕微鏡観察では表面からおおよそ1mm程度の深さの所までを立体的に観察できるので、内部に染み込んだ探傷剤の赤色が十分見えることになる。

白色チャートをこの方法で観察したところ、黒色部と透明部は赤く染まらなかった。白色部は見事に赤く染まってしまった (Plate 2C)。玉髄の脈はその玉髄繊維の方向に赤色が染み込んだり、繊維の構造が判別できなくなるほどに赤く染まる場合もある (Plate 2D)。白色チャートでは厚さ1cmの研磨片の裏側まで赤く染まる。同じ実験を赤色チャートや緑色チャートについて行ってみたが、局所的な傷や割れ目がわずかに赤くなる程度で、本質的には、探傷剤は浸透せず、内部が完全に詰まっていることを示す。

この実験により、白色部は内部に多量の微細な隙間があり、そのため光が乱反射して白く見えると判断される。微細な隙間、少なくとも赤く染まった隙間、は相互につながっていることもわかる。自然界では白色チャートの中をかなり自由に溶液が流れているのであろう。透明部には殆ど探傷剤が浸透しない。細粒石英脈では、石英結晶と石英結晶の間 (粒間) がわずかに赤くなることはあるが、基本的には密に結晶が詰まっていると考えてよい。黒色部分は全く染色されず、結論的には黒色部の黒色の原因は不明のままである。

研磨片を実体顕微鏡で観察すると、白色部が割れることにより出現した隙間をその白色部から絞り出された溶液が埋めて透明部ができたように見える (Plate 1C, 2B)。事実、このような透明部は脈状に発達していても、両端が閉じていたり、著しく屈曲していたりし、いわゆる岩石固結後の構造的応力により形成されたものではない。この観察が正しいとすると、白色部がまだ充分固結しない時期 (溶液+Opal-CTの時期?) に、何らかの力が加わり、その中に含まれていたシリカ溶液が絞り出され、直接石英として沈澱し、透明部を作ったと思われる。

白色チャートの微細組織を電子顕微鏡で観察 (以下、電顕観察) した。方法は服部ら (印刷中) と同じである。つまり、電顕観察した部分が岩石顕微鏡写真のどの部分であるかが対応できるようになっている。その結果、白色チャートの白色部には無数の空隙が存在することが判明した。詳細は服部ら (印刷中) を参照されたい。電顕観察

中に、Plate 3~5に示すような自形結晶を多数含むチャートが見つかった。余りに見事な結晶であるので、当初、フッ酸でエッチングする作業等の過程で試料の表面に付着した混入物かとも思ったが、Plate 3CとPlate 3D等に見られるように、マトリックスの中に埋まっていたり、表面にチャートを構成する石英が付着しているの、これらの結晶は間違いなくチャートの中に含まれていたものである。

4. 白色チャート中の自形鉱物

チャート片に対するフッ酸のエッチングが十分であれば、結晶が浮き出てくるし、エッチングが軽微であれば、研磨面が残るので、結晶の断面が観察できる。Plate 3Aは研磨面が軽微にエッチングされており、結晶の断面が見えているのに対して、Plate 3Bはエッチングが十分であり、結晶が浮きでてきている。このように、Plate 3~5においては、結晶の任意の断面(薄片にした際の切断面)が見えている場合と結晶自体そのものが見えている場合とがあるので、注意されたい。Plate 3Aでは単体の結晶や結晶が接合した、いわゆる双晶を成しているようにみえるものもある。Plate 3Bでは断面が六角形のものや、横からみると斜方柱状と判断されるもの、さらには透入双晶を成しているようにみえるもの(中央右)もある。Plate 3Cで、右側に位置する結晶の横断面は正六角形にみえ、中央に外形と同じ形をした凹みを持っている。左側の結晶の側面にはやはり凹みがある。外形は六方晶系の特徴を示している。Plate 3Dには、やはり、中央に凹みを持った結晶が、また、Plate 3Eにはセクター構造をもつ結晶が示されている。Plate 3Fには拍子木状の柱状結晶が示されている。Plate 4Aでは右側の結晶の凹みで2つの結晶がほぼ直角に接している。Plate 4Aの結晶の上面と底面には六角形の凹みがない。Plate 4B~4Dでは複数の結晶が入り組み、透入双晶をしているようにみえる。Plate 4Eでは複数の結晶が放射状に成長している。Plate 4Fは研磨面を軽微にエッチングして出現する六角形であるが、このように局部的に沢山の結晶が集合している、エッチングにより始めて認められる状態になる。Plate 5Aでは2本の針状結晶が接合しているようにみえる。Plate 5Bはプリズム状の結晶と針状の結晶が接合している。

これらの結晶のうち大きなもの、例えば、六角柱状の結晶でも、柱の長さは20 μ m程度、六角形の一辺の長さは8 μ m程度である。このサイズでは通常の透過型光学顕微鏡では観察できない。というのは、顕微鏡用薄片の厚さが20~25 μ mであり、厚さの中に埋もれてしまう。

電顕観察した試料(金コーティングした試料)そのものを反射顕微鏡で再度観察した。400倍以上の高倍率で観察すると、エッチングされた部分には確かにこの結晶が多数認められる。エッチングから免れた部分には見つからない。結晶の形や存在量を念頭において、通常の研磨薄片を反射法で観察しても見つからない。研磨片を反射法で観察した場合には、拍子木状の結晶の集合(Plate 5E)が確認できる。透過法では、高倍率下(1,000倍程度)で、注意深く観察すると、拍子木状やプリズム状の結晶(Plate 5F)がしばしば認められる。しかし、いずれも、微小なため、周囲のチャート(微粒石英の集合)に埋没してしまっているの、光学的性質は不明である。

電顕で観察した試料の残りの部分をバルクでX線解析(XRD解析)したが、石英以外には認められなかった。電顕写真から分かるように、問題の鉱物はフッ酸に対して抵抗力があるので、試料の一部をフッ酸にまる3日浸し、チャートを溶かし、問題の鉱物を濃縮させて、アルコール洗浄した後、XRD解析をした。結果はやはり石英のみが検出された。十分多数の試料をXRD解析したわけではないので、問題の結晶が局部的に存在しており、結晶の存在しない部分を解析したか、あるいはその結晶自体も珪化しているのか、の2つの可能性がある。そこで、もう一度、電顕写真を見てみると、結晶の表面に不規則な細かいひび割れが発達しているのがわかる。これはチャート中の石英に認められる脱水組織(服部ら、印刷中)と同じであり、脱水組織と判断される。すなわち、問題の鉱物の起源は不明であるが、現在は珪化してしまっており、XRD解析では認定できないのであろう。フッ酸でエッチングしても自形の結晶が残っていることについては、石英の結晶度がマトリックスのチャート中の石英より進んでおり、フッ酸に対する抵抗力が大きいためであるとして説明できる。

Plate 4Fに見られるように、このチャートは局部的に六角柱状結晶がびっしりと集まっていた。この様子はエッチングしていない研磨面では全く確認されない。透過顕微鏡で観察する限り、全て石英で構成されていると判断されるので、このチャートは現在では石英チャートであるが、本来はもっと変化に富んだ岩石であり、その中に幾つもの自生結晶を含んでいたことは明かである。ただし、白色チャートの全てにおいてこのような観察が可能というわけではない。事実、上記のような観察は南条山地の白色チャートのほんの一部において確認される現象である。しかし、現在石英チャートと認定される岩石とそれらの堆積時の岩石とは組織や組成に大きな違いがある場合があることを意味し、原岩の堆積環境を推定する際

には大きな注意が必要であることを示唆する。

さて、今回見つかった結晶の元々の鉱物種はなんであろうか。上述したように、ほぼ完璧に珪化されていると思われ、XRD解析に基づいて鉱物種を決めることはできなかった。電顕下で直接成分を測定するEDXA(エネルギー分散型X線解析装置)を用いれば、もっと詳細が判明する可能性もあるが、著者の研究環境では、EDXA測定ができないので、結局、最後は、不確かさを伴うが、形態に基づいて判断せざるをえない。

Plate 3Cの鉱物は六方晶系に属するように思われる。六方晶系に属する代表的な鉱物は燐灰石であり、沸石類ではerionite(毛沸石)であるが、いずれもPlate 4B~4Dに示したような透入双晶をなさない。そこで、Deep Sea Drilling Project (DSDP)やOcean Drilling Program (ODP)の報告で紹介されている海底堆積物中の自生鉱物の電顕写真を文献調査した。海底堆積物中の自生鉱物の主要なものは、シリカ鉱物、炭酸塩鉱物、および粘土鉱物を別にすれば、沸石類である。特に、phillipsiteとclinoptiloliteが海底自生沸石の2横綱である。

Phillipsiteとclinoptiloliteの電顕写真はしばしば提出されている。例えば、Bernoulli *et al.* (1978), Varentosov *et al.* (1983), Littke *et al.* (1991)はphillipsiteの電顕写真を提出している。Chamley *et al.* (1979), Kuronosov and Shevchenko (1981), Melieres *et al.* (1981)はclinoptiloliteの電顕写真を提出している。Houghton *et al.* (1979), Mckenzie *et al.* (1980)は両方の鉱物の電顕写真を提出している。それらによると、例えば、phillipsiteは六角板状であったり、菱型柱状であったり(Varentosov *et al.*, 1983; Littke *et al.*, 1991)、偽正方晶系の自形であったり、拍子木状に見えたり、柱の側面に外形と同じ形をした凹みがあったり(Houghton *et al.*, 1979)、十字架状(cruciform twin)であったり、multisector twinをなしたり(Mckenzie *et al.*, 1980)、菱型あるいは四角形柱状結晶が幾つも平行に並んでいたりする(Bernoulli *et al.*, 1978; Houghton *et al.*, 1979)。

このように、海成自生のphillipsiteとclinoptiloliteの自形結晶の形態はよく分かっているといつてよい。今回の結晶の結晶形がたいへん整っている点を除けば、Bernoulli *et al.* (1978)のFigs. 5 and 6, Littke *et al.* (1991)のPlate 1, Fig. 5, やMcKenzie *et al.* (1980)のPlate 9に示されたphillipsiteの結晶としての特徴は比較的似ている。ただし、筆者が調査した範囲内では、六角柱状のphillipsiteは見つからなかった*。

岩石学や鉱物学の教科書、例えば、Winchell and

Winchell (1967), Deer *et al.* (1970), Shelley (1975)によれば、phillipsiteの理想式は $(\frac{1}{2} \text{Ca, Na, K})_3[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ であり、長石に水を加えた組成を持っている。化学式中のAlの相当量はSiに置き換え可能である。結晶系は単斜晶系であるが、見かけ上正方晶系の場合も斜方晶系の場合もある。透入双晶とsector twinningがphillipsiteの特徴である。晶癖は変化に富み、繊維状であったり、柱状であったり、板状であったり、十字架状であったりし、その集合の様子も多様である。このような鉱物学的特徴を考慮すると、phillipsiteの可能性が指摘できる。

もし、phillipsite(灰十字沸石)であるということが正しいなら、今回の結晶形は、Welton (1984)の電顕岩石学の教科書に載っているような多くの柱状のphillipsite(z軸方向に伸びている)とは形態が異なっているように見える。しかしながら、それは晶癖の問題である可能性があり、上述の検討から、この鉱物は、現在は珪化されているが、初生的には自生のphillipsiteである可能性があるかと判断される。XRD解析やEDXAによる成分解析により確認されていないので断定は避けるべきではある。しかし、続成作用の過程で成分が変化してしまっているものについては、形態的比較以外に他に方法はない。このような理由から、全く異なる鉱物種である可能性あるいは複数の鉱物種である可能性が除去されないが、以下の記述で“phillipsite”としているものはすべて上記の判断に基づいている。これら“phillipsite”としたものが、本当にphillipsiteであるかどうか、大方のご指導を待ちたい。今の所、“phillipsite”は冠山北の白色チャート以外に南条町の連光坊山のチャートからも見つかった。なお、冠山北の白色チャートからは生物の遺骸らしいものも見つかった。特に、Plate 5Cと5Dに示したものは珪藻に似ている(J. R. Hein, 口頭)。しかし、対象としているチャートは三畳紀であると思われるので、正体不明としか言えない。

5. 議 論

問題のチャートが透明部とたいへんポーラスな白色部からなっており、顕微鏡観察によれば、透明部が白色部から絞り出されたように見える。多分、白色部が原岩であり、続成過程のある時期に何らかの力を受け、結晶化しかけていた白色部の中から溶液状態のシリカが絞り出されたのであろう。そして、絞り出されたシリカ溶液から水分が抜け出て、透明部を作ったのであろう。この考察が正しい

*アメリカ地質調査所のJ. R. Hein博士とテキサス大学のR. L. Folk教授は、六角柱状の結晶の写真(Plate 3C, 3D, 4A, 4C等)を見て、両人ともこれはphillipsiteであると述べた。

とすると、白色部はOpal-Aから始まり、続成変化の過程で、シリカの一部はそのままOpal-CTを経て、石英化したのであろう。その過程のある時期に、シリカに富んだ溶液を放出していったのである。放出されたシリカ溶液から脱水が起り、残ったシリカからクリストバライトや石英が沈澱したのであろう。この現象が何時起こったかは不明であるが、多分白色部においてOpal-AからOpal-CTに変化する時期であろう。1つの可能性として、白色部のOpal-CTはその後の成熟過程で高密度化し、体積が不足した分に相当する分だけの空隙が出現したのかもしれない。黒色部と白色部は透明部に対して同じ産状にあるので、空隙が発生した原因の1つの可能性として、黒色部が脱色して白色部になり、その過程で空隙が残されたことも考えられる。

南条山地の白色チャート以外のチャートは、緑色や赤色に着色してはいるが、顕微鏡下の特徴は基本的には透明部とおなじである。上述の解釈が正しいとすると、それら(赤色、緑色チャート)の続成過程は白色チャート中の透明部の続成過程と比較できるかも知れない。

南条山地の白色チャート中には、現在は完全に珪化されているが、本来はシリカ鉱物とは異なる種に属していたと思われる自生の鉱物が多量に含まれていることが判明した。これらは、非常に細かく、また、珪化されているので、岩石顕微鏡や実体顕微鏡では全く認識できない。チャートの研磨片をフッ酸でエッチングし、電顕下の観察により認められる。この事実は、少なくとも、今回観察したチャートの現在の諸性質は長い地質学的経過の中で変化してきた結果であり、堆積当初の状態とは大きくかけ離れている可能性を示唆する。これらの微細な自生鉱物の一部が、電顕下での形態から判断して、phillipsiteであったと考えられる鉱物の仮像も含まれている。Phillipsiteであるにしてもそうでないにしても、今回の白色チャートの研究は、チャートの成因を論ずるには、電顕サイズの微細組織の観察が必要であることを意味する。

今回の観察からも判るように、海底に堆積したチャートの原岩は、長い地質学的プロセスを経て、現在のチャートとして我々の目の前に露出している。堆積時において、それらは現在の海洋底堆積物に見られるようなプロセスが進行していたに違いない。例えば、ある種の鉱物の出現・溶脱、結晶度の上昇などが起こっていたに違いない。我々が通常チャートと呼んでいる岩石も堆積直後から続成過程の時期には現在では確認困難な鉱物を含んでいたはずであることを、現在の海洋底に出現する自生沸石類の産状、特にphillipsiteの出現・消滅を例にとり、検討してみよう。

現在の海底堆積物に含まれる沸石類は火山作用に伴うwairakiteやanaltime (Latouche *et al.*, 1982; Nagel *et al.*, 1982, その他)等を除くと、自生の主要沸石類鉱物はclinoptiloliteとphillipsiteに限られる。DSDPやODPの調査によってこの2つの沸石類は世界の海洋底の至る所から報告されている(例えば、Timofeev *et al.*, 1978; Kossovskaya *et al.*, 1978; Nagel and Schumann, 1981)。1950年代の海洋底調査の結果を整理したBonatti (1963) やその後のDSDPの報告を整理したStonecipher (1976)、あるいは飯島(1978)によれば、phillipsiteとclinoptiloliteとでは産状に大きな違いが認められる。Phillipsiteは泥質堆積物、火山性堆積物、珪質堆積物、堆積速度が遅い堆積物、埋没深度の浅い堆積物、若い堆積岩に伴い、海底環境では不安定である。一方、clinoptiloliteは石灰質堆積物、シリカ濃度の比較的高い堆積物、堆積速度が比較的に遅い堆積物、そして中新世より古い堆積物に伴う。そのため1970年までは、phillipsiteは遠洋の海底堆積物に一般的に含まれているが、近海堆積物にはほとんど含まれないと考えられていた(Heath, 1969)。Stonecipher (1976)の総括では、phillipsiteが出現する環境は堆積速度が5m/m.y以下の所(時期)であり、母岩の堆積年代は新生代に限られ、中生代の堆積物には全く認められない。母岩の埋没深度としては、500mを超える埋没を受けた堆積岩には全くphillipsiteが認められず、海洋底のphillipsiteの70%が埋没深度50m以浅の堆積岩に含まれている。彼の総括は太平洋などの大洋からのデータに基づいており、やや古いものであって、現在では具体的な数値は変更せねばならないが、全体の傾向は示していると思われる。この問題を再度検討したHoughton *et al.* (1979)は、phillipsiteはmontmorilloniteを多く含む火山性堆積物にしばしば認められ、さらに比較的に浅所埋没の堆積物にほぼ限られるとしている。太平洋底の赤色粘土層にも相当量含まれている(Gray *et al.*, 1972)。一方、clinoptiloliteは珪質の長石質堆積物に多く含まれ、さらに炭酸塩濃度が高いと沸石(cclinoptilolite)が溶解する傾向にある(Houghton *et al.*, 1979)。海洋底のチャート層は、phillipsiteよりclinoptiloliteの方を多く含む傾向にある(Lancelot, 1973)。Riech (1979)も同様な見解に立っている。これらの総括も、比較的に堆積速度が遅い大洋底の堆積物からのデータに基づいていた。

しかし、最近、ODPの研究で、堆積速度が大きい日本海の堆積物(Sites 795, 797)を研究したNobes *et al.* (1992)は400mを越す深さの所でもphillipsiteが存在していることを確認した。そこでは、全体的な傾向として、

約300m以浅では phillipsite, それ以深では clinoptiloliteが主要になっている。McKenzie *et al.* (1980) による天皇海山列に沿う炭酸塩質堆積物の研究においても, phillipsiteは200m以深に埋没した堆積物では殆どみあたらないことを確認した。Phillipsiteや clinoptiloliteの産出の岩質依存性についても議論がなされている。例えば, 炭酸塩堆積物と phillipsiteの関係について, Moberly and Keene(1975), Zemmels and Cook (1975), Cook and Zemmels (1976) らは, 炭酸塩堆積物に phillipsiteがよく出現するとしている。非火山性堆積物においては炭酸塩以外の化学組成と phillipsiteや clinoptiloliteの形成との関係はほとんど認められないという意見もある(Houghton *et al.*, 1979)。また, phillipsiteは海底の熱水堆積物や海底接触変成岩に多く含まれていることも確認されている(Zemmels *et al.*, 1975; Zemmels and Cook, 1976; Sartori and Tomadin, 1981; Kurnosov *et al.*, 1983; Varentsov *et al.*, 1983)。

このような研究から判断すると, phillipsiteと炭酸塩との関係については必ずしもコンセンサスは得られていないが, 遅い堆積速度, 浅い埋没深度, 若い堆積岩という堆積学的特徴と phillipsiteの関係が深いことが分かる。特に, 若い堆積物中に phillipsiteが多く含まれるという著しい特徴がある(McCoy *et al.*, 1977; Zemmels *et al.*, 1977など)。年代の若さを埋没深度で表現すれば, phillipsiteは, 一般的には, 海底からせいぜい数100mまでの深さで安定であるらしい。Egeberg(1992)によれば, phillipsiteの安定性はシリカ濃度にも依存しており, 現実の海底環境を考慮すると, ほんの少し埋没しただけで, phillipsiteが不安定になり, clinoptiloliteが安定になる。多くの場合, その境界の温度は20°C以下である。そのため, 若い堆積物にのみ出現する。

今回紹介した自生鉱物は石英に置換されているらしいので, もともとの形成環境が浅いところであっても, 石英に置換された後は, 長く安定のはずである。埋没深度が大きくなるにつれて進行する自生鉱物の消滅には, 溶解の他に, 石英などによる置換作用も関係しているであろう。多くの海底堆積物での phillipsiteの同定はXRDを用いてなされており, そのため, 石英化してしまった phillipsiteは見つからないことになる。

ところで, このような置換作用がどの時点で起こるか, ということであるが, 現在の海洋底からのデータによると, phillipsiteがXRDで確認できる堆積物は海底から数100mの深さまで(一般的には100m未満)であるので, もちろん, 置換作用の時期は堆積速度, 地熱流量にも依存するが, 数100mの埋没以前に終了すると予想される。数100

mという深さは丁度Opal-CTが石英に移行する深度にだいたい等しいので, Opal-CTが石英に移行するとき phillipsiteも石英化されると思われる。Clauer (1982)によれば, 海底堆積物中の phillipsiteは, 形成されて, 化学的に閉じた系になるまでに1,500万年の年月が必要である。その途中, あるいは化学的に閉じた系になった後に珪化されれば, phillipsiteの形態を持つ微細石英の集合体(chert pseudomorph)として, あるいは単結晶石英(quartz pseudomorph)としてチャート層の中に永く保存されることになる。このように, 現在チャートと呼ばれている岩石にもかつては phillipsite で代表される沸石類などのシリカ鉱物以外の鉱物が含まれていたことは疑いない。

今回紹介したような古期自生鉱物の仮像が深く埋没した現在の海洋底堆積物にも含まれている可能性は大きく, また, 造山帯中のチャートも続成過程の初期を代表する古期自生鉱物の仮像を含んでいる可能性がある。

6. 結 論

この報告のまとめは以下の通りである

- 1) 南条山地の一部の白色チャートは内部的には黒色部, 白色部, 透明部よりなる。
- 2) 透明部は白色部から絞り出されたように見え, 両者は成因が異なっていると判断される。
- 3) 白色部には細かい空隙が含まれている。
- 4) 南条山地の白色チャートには形態が整っているが, 正体不明の鉱物や生物らしい遺骸が含まれている。
- 5) チャート中の自生鉱物はほぼ完全に珪化されているらしい。
- 6) 白色部には“phillipsite”と判断されるような自生鉱物が含まれている。
- 7) チャートの成因を論ずるにはチャート中の電顕サイズの微細組織の観察が必要である。
- 8) 海底の自生沸石類とチャートの関係について続成作用の側面からレビューした。

文 献

- Bernoulli, D., Garrison, R. E. and Melieres, F. (1978) Phillipsite cementation in a foraminiferal sandstone at Hole 373A and “The case of the violated Foram”. In Kidd, R. B. and Worstell, P. J., eds., *Init. Rept. DSDP*, vol. 42, pt. 1, U.S. Government Print. Office, Washington, p.478-482.

- Bonatti, E. (1963) Zeolites in Pacific pelagic sediments. *N. Y. Acad. Sci. Trans. II*, vol.25, p.938-948.
- Chamley, H, Debrabant, P., Foulon, J., d'Argoud, G. G., Latouche, C., Mailliet, N., Maillot, H. and Sommer, F. (1979) Mineralogy and geochemistry of Cretaceous and Cenozoic Atlantic sediments off the Iberian Peninsula (Site 398, DSDP Leg 47B). In Laughler, F. H. and Fagerberg, E. M., eds., *Init. Rept. DSDP*, vol.47, pt.2, U. S. Government Print. Office, Washington, p.429-449.
- Clauer, N. (1982) Strontium isotopes of Tertiary phillipsites from the southern Pacific: timing of the geochemical evolution. *Jour. Sed. Pet.*, vol.52, p. 1003-1009.
- Cook, H. E. and Zemmels, Z. (1976) X-ray mineralogy data from the central Pacific, Leg 33 Deep Sea Drilling Project. In Kaneps, A., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol. 33, U.S. Government Print. Office, Washington, p.539-555.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1970) *Rock-forming minerals. Volume 4, Framework silicates*. Longman, London, 435p.
- Egeberg, P. K. (1992) Thermodynamic aspects of Leg 126 interstitial waters. In Taylor, B. et al., eds., *Proc. ODP, Sci. Res.*, vol.126, College Station, TX (Ocean Drilling Program), p.519-528.
- Folk, R. L. and Weaver, C. E. (1952) A study of the texture and composition of chert. *Am. Jour. Sci.*, vol.250, p.498-510.
- Gray, M., McAfee, R., Jr. and Wolf, C. L. (eds.) (1972) *Glossary of Geology*. Am. Geol. Inst., Washington, D. C., 805p.
- Hattori, I. (1989) Length-slow chalcedony in sedimentary rocks of the Mesozoic allochthonous terrane in central Japan and its use for tectonic synthesis. In Hein, J. R. and Obradovic, J. eds., *Siliceous deposits of the Tethys and Pacific Regions*. Springer-Verlag, New York, p.201-215.
- 服部 勇 (1989) 福井県南条山地西部の3地点におけるマンガンノジュールからのジュラ紀放射虫について(資料). 福井大教育紀要(自然科学), no.39, p.47-134.
- , Bustillo, M. A., Arana, V.・西村明子(印刷中) Lepisphereとチャート—海外新生代珪質堆積物2例と福井県南条山地の白色チャートの微組織の比較. 第4回放射虫研究集会論文集. 大阪微化石研究会誌, 特別号.
- ・吉村美由紀 (1982) 福井県南条山地における主要岩相分布と放射虫化石. 大阪微化石研究会誌, 特別号, no.5, p.103-116.
- 飯島 東(1978)沸石続成作用. 田口一雄・飯島 東・青柳宏一(編集), *ダイアジェネシス*. 地質学論集 no.13, p.135-150.
- Heath, G. R.,(1969) Mineralogy of Cenozoic deep-sea sediments from the Equatorial Pacific Ocean. *Geol. Soc. Am. Bull.*, vol.80, p.1997-2018.
- Houghton, R. L., Rothe, P. and Galehouse, J. S. (1979) Distribution and chemistry of phillipsite, clinoptilolite, and associated zeolites at DSDP Sites 382, 385, and 386 in the western North Atlantic. In Kaneps, A., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol.43, U.S. Government Print. Office, Washington, p.463-483.
- Kossovskaya, A. G., Timofeev, P. P. and shutov, V. D. (1978) The lithology and genesis of the sedimentary deposits in the Norwegian Basin and western part of the Lofoten Basin. In White, S. M., ed., *Init. Rept. DSDP*. supplement to vol.38, U.S. Government Print. Office, Washington, p.67-72.
- Kuronosov, V. B. and Shevchenko, A. Ya. (1981) Clay and associated minerals in sediments from the Nauru Basin,

- Deep Sea Drilling Project Leg 61. In Shambach, J. and Stout, L. N., eds., *Init. Rept. DSDP*, vol.61, U.S. Government Print. Office, Washington, p. 587-600.
- , Chudaev, O. V. and Shevchenko, A. Ya. (1983) Mineralogy and geochemistry of sediments from Galapagos hydrothermal mounds, Leg 70, Deep Sea Drilling Project. In Honnorez, G. *et al.*, eds., *Init. Rept. DSDP*, vol.70, U.S. Government Print. Office, Washington, p.225-233.
- Lancelot, Y. (1973) Chert and silica diagenesis in sediments from the central Pacific. In Winterer, E. L. *et al.*, eds., *Init. Rept. DSDP*, vol.17, U.S. Government Print. Office, Washington, p.377-405.
- Latouche, C., Maillet, N. and Blanchet, R. (1982) X-ray mineralogy studies, Deep Sea Drilling Project Leg 60. In Hussong, D. M. *et al.*, eds., *Init. Rept. DSDP*, vol.60, U.S. Government Print. Office, Washington, p.437-453.
- Littke, R., Fourtanier, E., Thurow, J. and Taylor, E. (1991) Silica diagenesis and its effects on lithification of broken ridge deposits, central Indian Ocean. In Weissel, J. *et al.*, eds., *Proc. ODP, Sci. Res.*, vol.121, College Station, TX (Ocean Drilling Program), p. 261-272.
- McCoy, F., Zimmerman, H. and Krinsley, D. (1977) Zeolites in south Atlantic deep-sea sediments. In Supko, P. R., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol.39, U. S. Government Print. Office, Washington, p.423-443.
- McKenzie, J., Bernoulli, D. and Schlanger, S. O. (1980) Shallow-water carbonate sediments from the Emperor Seamounts: their diagenesis and paleogeographic significance. In Shambach, J., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol.55, U. S. Government Print. Office, Washington, p.415-455.
- Melieres, F., Deroo, G. and Herbi, J. -P. (1981) Organic-matter-rich and hyper-siliceous Aptian sediments from western Mid-Pacific Mountains, Deep Sea Drilling Project Leg 62. In Stout, L. N., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol.62, U.S. Government Print. Office, Washington, p.903-921.
- Moberly, R. and Keene, J. B. (1975) Origin and diagenesis of volcanic-rich sediments from North Pacific Seamounts, DSDP Leg 32. In Gardner, J. V., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol.32, U.S. Government Print. Office, Washington, p.537-546.
- Nagel, U. and Schumann, D. (1981) X-ray mineralogy of sediments, Deep Sea Drilling Project Leg 62. In Stout, L. N., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol.62, U.S. Government Print. Office, Washington, p.529-535.
- , Muller, G. and Schumann, D. (1982) Mineralogy of sediments cored during Deep Sea Drilling Project Legs 58-60 in the north and south Philippine Sea: results of X-ray diffraction analysis. In Hussong, D. M. *et al.*, eds., *Init. Rept. DSDP*, vol.60, U.S. Government Print. Office, Washington, p.415-435.
- Nobes, D. C., Murray, R. W., Kuramoto, S., Pisciotto, K. A. and Holler, P. (1992) Impact of silica diagenesis on physical property variation. In Pisciotto, K. A. *et al.*, eds., *Proc. ODP, Sci. Res.*, vol.127/128, pt.1, College Station, TX (Ocean Drilling Program), p.3-31.
- Riech, V. (1979) Diagenesis of silica, zeolite, and phyllosilicates at Sites 397 and 398. In Laughter, F. H. and Fagerberg, E. M., eds., *Init. Rept. DSDP*, vol.47, pt.1, U.S. Government Print. Office, Washington p. 741-759.
- Sartori, R. and Tomadin, L. (1981) Mineral-

- ogy of altered basal volcanoclastic sediments at Sites 447(West Philippine Basin) and 450(Parece Vela Basin), Deep Sea Drilling Project Leg 59. In Orlofsky, S., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol.59, U.S. Government Print. Office, Washington, p.615-620.
- Shelley, D. (1975) *Manual of optical mineralogy*. Elsevier, Amsterdam, 239p.
- Stonecipher, S. A. (1976) Origin, distribution and diagenesis of phillipsite and clinoptilolite in deep-sea sediments. *Chemical Geol.*, vol.17, p.307-318.
- Timofeev, P. P., Renngarten, N. V. and Bogolyubova, L. J. (1978) Lithology and clay mineralogy of the sediments from Site 366, DSDP Leg 38. In White, S. M., ed., *Init. Rept. DSDP*, supplement to vol.38, U.S. Government Print. Office, Washington, p.9-19.
- Varentsov, I. M., Sakharov, B. A., Drits, V. A., Tsipursky, S. I., Choporov, D. Ya. and Aleksandrova, V. A. (1983) Hydrothermal deposits of the Galapagos Rift Zone, Leg 70: mineralogy and geochemistry of major components. In Honnorez, G. *et al.*, eds., *Init. Rept. DSDP*, vol.70, U.S. Government Print. Office, Washington, p.235-268.
- Welton, J. E. (1984) *SEM petrology atlas*, Am. Assoc. Pet. Geol. Tulsa, 237p.
- Winchell, A. N. and Winchell, H. (1967) *Elements of optical mineralogy. an introduction to microscopic petrography, part 2, description of minerals* (4th ed.). John Wiley & Sons, Inc., New York, 551p.
- Wise, S. W., Jr. and Kelts, K. R. (1972) Inferred diagenetic history of a weakly silicified deep sea chalk. *Transactions-Gulf Coast Assoc. Geol. Soc.*, vol.22, p.177-203.
- Zemmels, I. and Cook, H. E. (1975) X-ray mineralogy data from the north west Pacific, Leg 32, Deep Sea Drilling Project. In Gardner, J. V., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol.32, U.S. Government Print. Office, Washington, p.547-557.
- and ————— (1976) X-ray mineralogy data from the Nazca plate-Leg 34, Deep Sea Drilling Project. In Vallier, T. L., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol.34, U.S. Government Print. Office, Washington, p.589-600.
- , ————— and Matti, J. C. (1975) X-ray mineralogy data, Tasman Sea and far western Pacific Leg 30 Deep Sea Drilling Project. In Andrews, J. E., *et al.*, eds., *Init. Rept. DSDP*, vol. 30, U.S. Government Print. Office, Washington, p.603-616.
- , Harrold, J. and Cook, H. E. (1977) X-ray mineralogy data from the FAMOUS area of the Mid-Atlantic Ridge-Leg 37 Deep Sea Drilling Project. In Robinson, P. T., ed., *Init. Rept. DSDP*, vol.37, U.S. Government Print. Office, Washington, p.895-905.

(受付：1993年1月11日；受理：1993年6月8日)

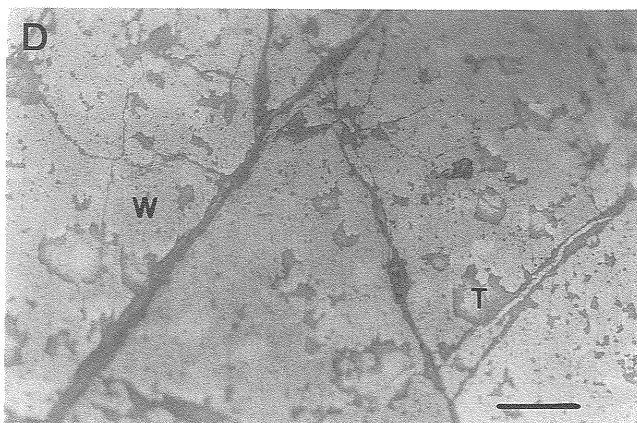
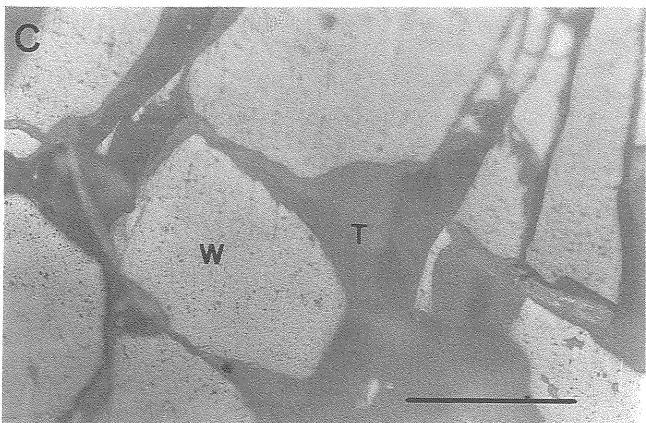
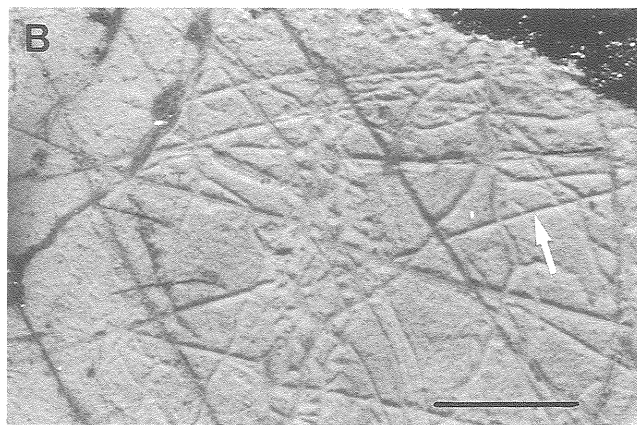
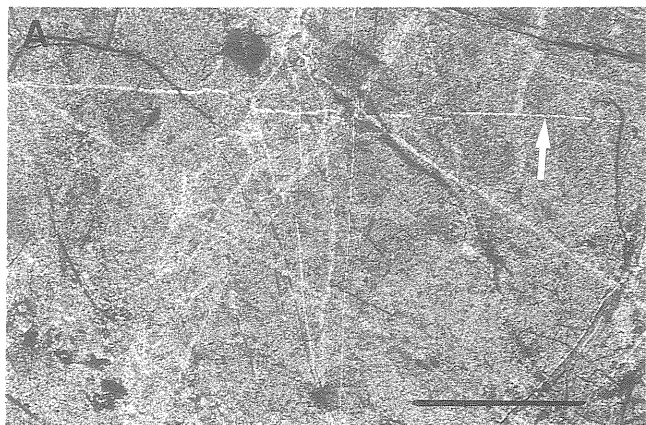


Plate 1A and 1B: Microscopic photographs of white chert at the north of Mt. Kanmuri-yama, Nanjo Massif, Central Japan. The thin section which was taken a photograph (A) of under the petrographic microscope (parallel nicols) is slightly thicker than the ordinary one. The thin section was etched with condensed hydrofluoric acid for twenty to thirty seconds and was observed under the stereographic microscope (B). Both photographs have nearly same fields of view, and arrows in the two photographs show the same vein. Bar scales, 0.5mm.

1C and 1D: Photographs of polished surface of white chert taken under the stereographic microscope. Give attention to the textural relationship between white milky part (W) and transparent part (T). Bar scales, 0.5mm.

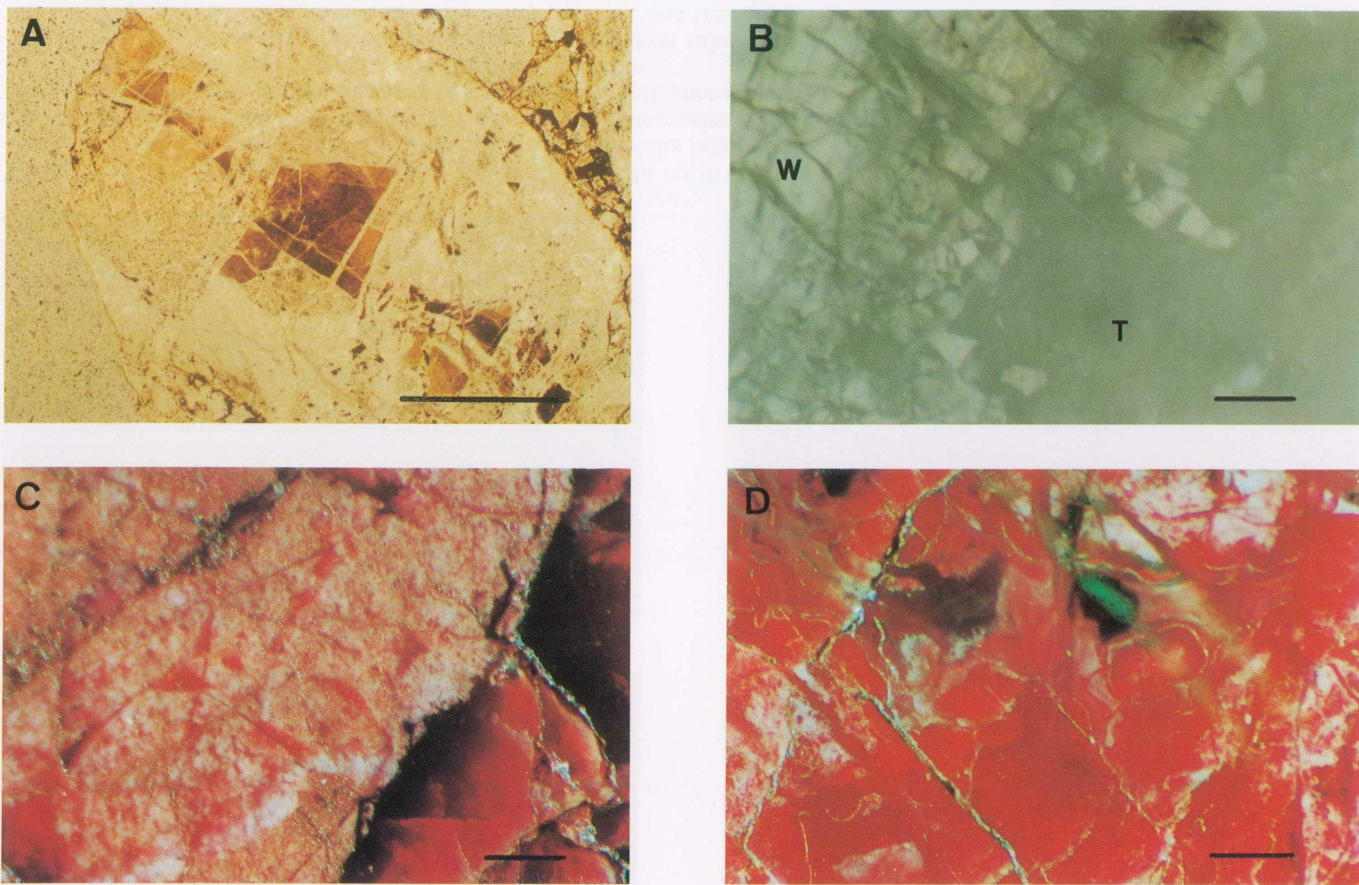


Plate 2A: Photograph under the petrographic microscope (parallel nicols) showing black portions in the white chert at the north of Mt. Kanmuri-yama. The black portion at the center of this photograph is demarcated by linear boundaries. Bar scale, 0.5mm.
2B: Photograph of white chert taken under the stereographic microscope. White chert was polished by $1/4\mu\text{m}$ diamond paste. Give attention to the textural relationship between white part (W) and transparent part (T). Bar scale, 0.5mm.
2C: and 2D: Photographs of polished surface of white chert stained by red permeable penetrant. C: stained white milky part of white chert. D: stained chalcedony vein in white chert. Bar scales, 0.5mm.

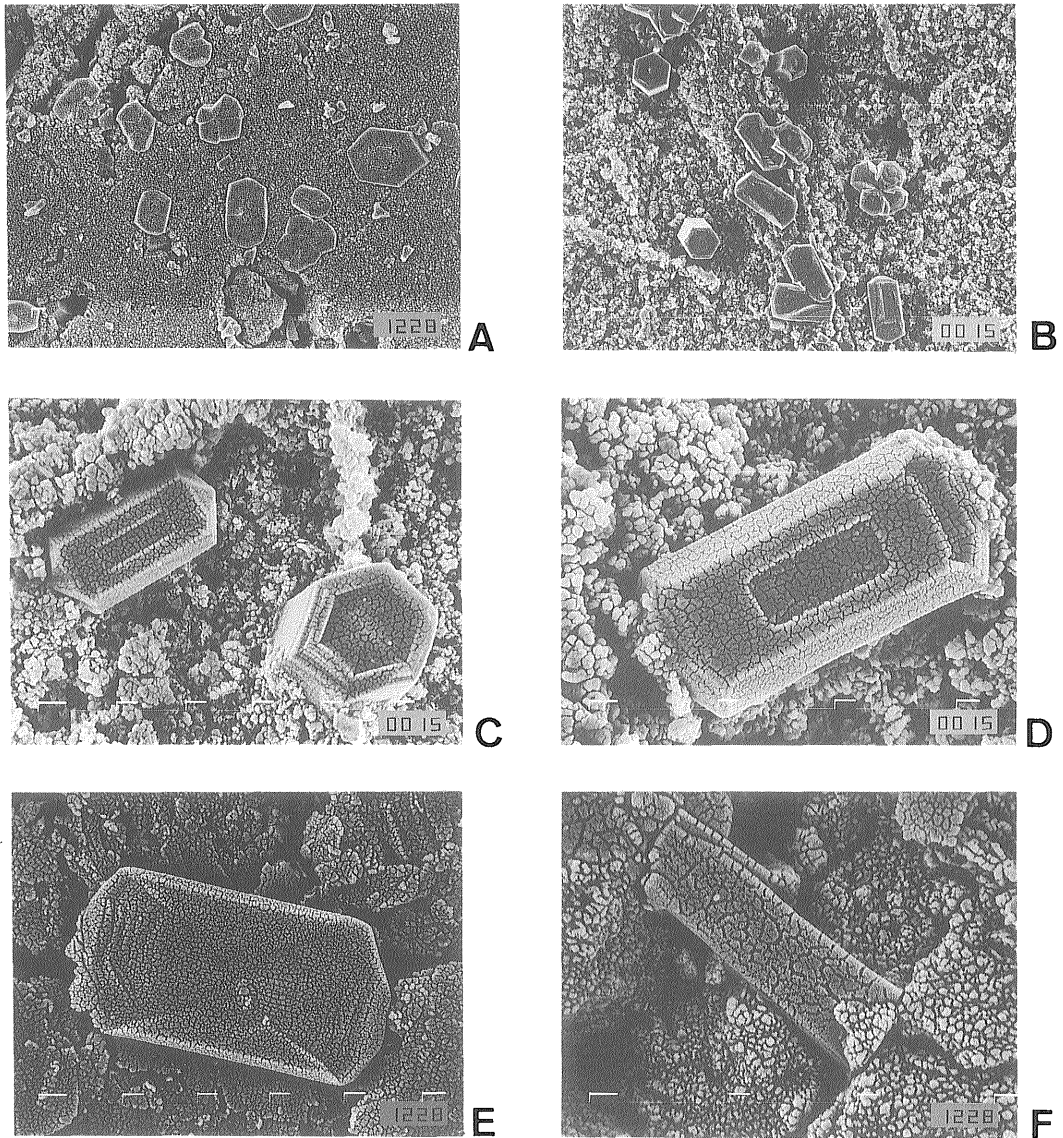


Plate 3 Scanning electron microscopic photographs showing euhedral minerals in the white part of the white chert at the north of Mt. Kanmuri-yama, Nanjo Massif. Their relation with the matrix indicates that the euhedral minerals are authigenic in origin.
Bar scales with four digit numbers at the bottom right, A: 26.7 μ m, B: 26.7 μ m, C: 10 μ m, D: 5.7 μ m, E: 10 μ m, F: 5.7 μ m

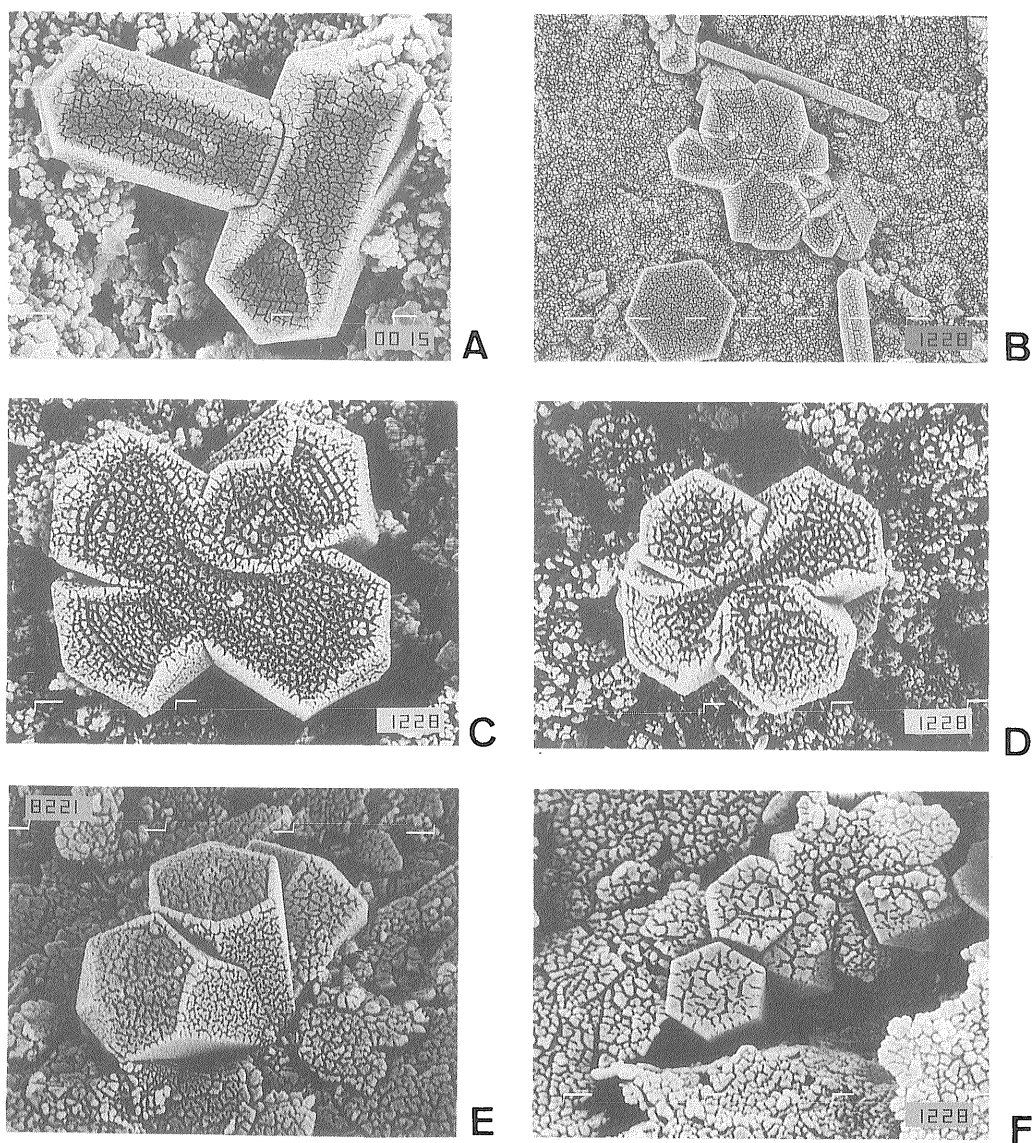


Plate 4A: Two euhedral minerals connected each other. Bar scale with four digit numbers at the bottom right, $5.7\mu\text{m}$.

4B, 4C, and 4D: Euhedral minerals probably showing the interpenetrant twinning observed in the white chert in the Nanjo Massif. In 4B, two needle-like crystals also are observed. Bar scales with four digit numbers at the bottom right, B: $13.3\mu\text{m}$, C: $5.7\mu\text{m}$, D: $5.7\mu\text{m}$.

4E and 4F: Mode of occurrence of combination of euhedral minerals in the white chert in the Nanjo Massif. Both bar scales with four digit numbers at the top left and the bottom right, $5.7\mu\text{m}$.

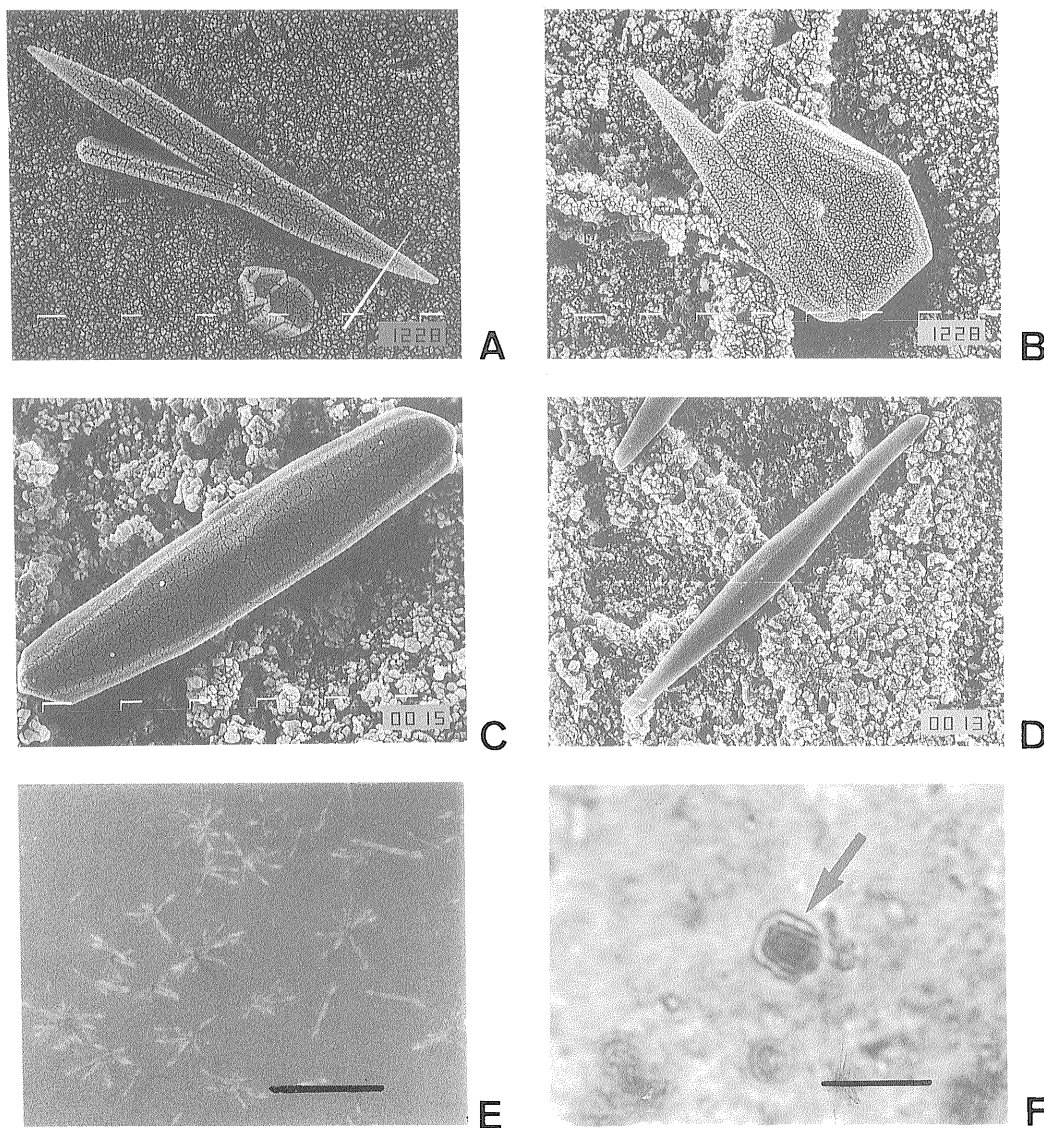


Plate 5A: Needle shaped authigenic minerals in the white chert in the Nanjo Massif. Bar scale with four digit numbers at the bottom right, $10\mu\text{m}$.
 5B: Curious form of authigenic minerals found in the white chert in the Nanjo Massif. Bar scale with four digit numbers at the bottom right, $13.3\mu\text{m}$.
 5C and 5D: Unknown biological remains(?) in the white chert at the north of Mt. Kanmuri-yama, Nanjo Massif. Bar scales with four digit numbers at the bottom right, C: $10\mu\text{m}$, D: $20\mu\text{m}$.
 5E: Aggregation of lath-shaped minerals in a polished sample of the white chert in the Nanjo Massif. This photograph was taken under the reflecting microscope. Bar scale $30\mu\text{m}$.
 5F: Photograph of prismatic mineral (arrow) taken under the petrographic microscope. Parallel nicols. Bar scale, 0.01mm .