福島縣小野新町附近に産出する蛭石について*

Vermiculite from Ononii-machi, Fukushima Prefecture.

三本杉巳代治** (Miyoji Sambonsugi)

Abstract : The vermiculite occurred in neighbours of Ononii-machi, Fukushima Prefecture was produced by alteration of the biotite, one of the constituent minerals of hornblende-biotite-granite. The vermiculite has a characteristic features to compare with foreign one. Namely SiO_2 , Fe_2O_3 and CaO are much more contents. But MgO and H_2O are very little. This vermiculite was produced by metamorphism of biotite that FeO changes to Fe_2O_3 and it caught a large quantity of the secondary water of crystallization.

1. 緒 言

蛭石 (vermiculite) は雲母属の鉱物で多くは hydrated-silicates であつて、部分的には緑泥石類に密接に類似している。けれどもその化学成分は相当広いものが含まれている (第I表)。

通常蛭石類の主なる group として取扱われているものには jefferisite, vermiculite, culsagelite, kerrite, lennilite, hallite, philadelphite, vaalite, macconite, dudleyite, pyrosclerite 等¹⁾ がある。

而して、これらの蛭石類のあるものは、その有する物理的性質及び化学的性質が、耐火性、耐震性、防湿性、保温性等の特性が認められ 軽量耐火建築材として注目せられるに至つた²⁾。我が国に於ても之が耐火建築材として、最近漸く注目せられるに至つたのであるが、之が産状並びにその性質等については研究されたものなく、従来殆んど顧みられなかつた。而してこれが熱学的性質については神津假祐博士等³⁾ によつて行われたに過ぎない。

筆者は 1950 年以来、日本で最も早くから開発せられていた福島県小野新町附近に産出する蛭石の調査に従事し、今日に及んだが、一応の結果が得られたので、その概略を報告する。

この研究は福島県地下資源開発研究会の仕事としてとりあげ、その研究費の一部は、同会長白石正明氏の寄附により、又その一部は文部省自然科学研究費より仰いだ。ここ

* 本論文を故白石正明氏の霊に捧ぐ。

** 福島大学学芸学部地学教室

1) Dana's System of Mineralogy. 664~668, 1915

2) リーダース・ダイヂェスト (日本語版) 1948 年 7 月号

3) 神津假祐 ; 造岩鉱物論 p. 64 (岩波講座)

に明記して感謝の意を表する。又本研究に協力せられた福島大学々芸学部化学教室及び地学教室の各位に対し深甚なる謝意を表する。

2. 位置及び交通

小野新町附近に産する蛭石地帯は阿武隈山地の中央に位する。磐越東線、小野新町駅より下車、約 20 分にして採掘現場に達することが出来る。

3. 蛭石の母岩

この地域は、角閃石、黒雲母花崗岩であるが、場所により黒雲母花崗岩となり、或は角閃石黒雲母花崗岩となる(第 1 図参照)。而してこれらの花崗岩類の地表部は深さ 40 m に及ぶ著しく風化している zone が存在している。而してその風化の状態を観察す

第 1 図

るに、構成鉱物は外部よりの力を蒙りたる様子なく原岩と全く同一の状態にて、造岩鉱物のみが著しく変質していることがわかる。又それらの風化せる花崗岩中に球状をなして、これらの風化作用に抵抗して残存した部分が認められるが、その大きさは不定にして 20~30cm から 1~3m に及ぶ直径のものまで存在する。この様な状態はあまり他の地方に於ては認められない。これは恐らく後に述べる原因による風化作用並びに自己変成作用のために生成せられたものと思われる。

新鮮なる母岩の構成鉱物は、褐色角閃石、黒雲母、石英、斜長石、正長石、燐灰石、風信子鉱、榴石、褐簾石等で、これら主要構成鉱物の光学的性質は次の通りである。

黒雲母、不規則粒状にして比較的多量に存在する。この鉱物の変質して蛭石を形成する。而してその多量に含有せられる場所に於ては 20% (重量比) を越えるものがある。蛭石の存在する附近のこの岩石も風化作用は相当進んでいるので、その色も蛭石に類似

第 1 表 Chemical analyses of vermiculite-group.

	G	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
JEFFRISITE					
1. West Chester		37.10	17.57	10.54	1.26
2. "		33.35	17.78	7.32	2.11
3. "		34.40	16.63	8.00	2.11
4. "		34.20	16.58	7.41	1.13
CULSAGELITE					
5.		33.93	17.38	5.42	0.52
6.		33.77	17.56	5.61	0.50
7.		37.37	19.90	5.95	0.58
8. Pelhamite	2.16	41.27	15.19	4.14	—
VERMICULITE		35.74	16.42	10.02	
KERRITE					
1.		33.29	11.41	1.95	0.32
2.		38.13	11.22	2.28	0.18
LUCASITE					
1.		39.81	12.99	5.29	0.11
2.		41.17	13.43	5.47	0.11
LENNILITE					
1a. Krems		35.83	12.39	2.97	2.35
1b. "		38.88	13.45	3.22	2.55
2.		38.03	12.93	7.02	0.50
3.		36.72	10.06	5.37	0.12
4.		35.09	12.05	6.67	0.11
5.		34.90	10.60	8.57	0.22
HALLITE					
1. Green	2.40	35.89	7.45	8.78	1.13
2. Yellow	2.40	35.26	7.58	9.68	0.32
3. Blue green		35.54	9.74	9.07	0.28
PHILADELPHITE					
1.	2.87	38.79	14.78	20.30	2.04
2.	2.80	35.73	15.77	19.46	2.18
PROTOVERMICULITE					
1. Magnet. Cove		33.28	14.88	6.36	0.57
2. "		34.03	14.49	7.71	0.14
3. Henderson Co.		38.18	14.02	13.02	2.22
VAALITE (1)		40.83	9.80	6.84	(Na ₂ O) 0.67
MACONITE (1)	2.83	34.22	21.53	12.41	0.32
DUDLEYITE		32.42	28.42	4.99	1.72
PYROSCLERITE					
1. Elba	2.74	37.03	13.50	1.43	3.52
2. Bare Hill, Md.	2.56	35.99	9.52	5.35	1.08
ROSEITE		35.38	30.30		
WILLCOXITE					
1. Shooting Creek.		28.96	37.49	1.26	2.44
2. Cullakeneec M.		29.50	37.56	1.40	2.38

MgO	H ₂ O	CaO	K ₂ O	そ の 他	Total		
19.65 19.26 19.30 20.41	13.76 19.87 19.03 21.14	0.56	0.43	(NiO) 0.35	100.87 99.69 99.47 100.87		
23.43 22.48 25.26 28.25	19.17 20.30 11.09 11.32				100.18 100.22 100.15 100.17		
27.44	10.30						99.94
26.40 27.39	21.25 20.47					(Ni,Co)O 0.25 (NiO) 0.48	99.87 100.15
24.83 25.68	10.76 7.22	0.14 0.14	5.76 5.96	0.59 0.56	100.48 100.00		
26.33 28.57 29.64 29.40 27.62 28.21	19.60 12.75 11.68 17.77 16.90 16.47	0.42 0.45 — — tr. —	— — — (MnO) 0.51 " 0.47 " 0.36	(Cr ₂ O ₃) 0.26 " 0.46 " 0.23	99.89 99.87 99.80 100.39 99.95 99.66		
31.45 31.51 30.05	14.33 14.78 14.78	(MnO) — " tr. " 0.41	0.46 0.61 —		99.49 99.74 99.87		
11.40 11.56	4.27 4.34	1.03 1.46	6.75 6.81	(Na ₂ O) 0.77 3.05	100.13 100.36		
21.52 20.89 14.62	23.90 21.19 10.52	— 1.88 0.23	— — 5.88	0.09 2.06	100.51 100.42 100.75		
31.34 14.46	9.72 11.85	(Na ₂ O) 0.51	5.70	(Ni,Co)O 0.12	99.20 101.12		
16.87	13.43		0.56	1.71	100.12		
31.62 32.94	11.00 14.60		0.41		98.10 99.89		
14.66	19.88				100.32		
17.35 17.20	4.00 3.32		2.46 2.42	(Na ₂ O) 6.73 " 6.24	100.69 100.02		

し黄褐色を帯ぶ部分があるが大部分は漆黒色を呈する。

多色性が著しく、 $Z \rightleftharpoons$ 暗褐色、 $Y \rightleftharpoons$ 褐色、 $X \rightleftharpoons$ 淡黄色、吸収色 $Z > Y > X$

屈折率（浸液法によつて測定）は次の通りである。 $\alpha \rightleftharpoons 1.590$, $\beta \rightleftharpoons 1.654$, $\gamma \rightleftharpoons 1.672$

包裹物として 磷灰石、風信子鉱、榍石、褐簾石等が認められる。特に風信子鉱及び褐簾石は放射性能のために多色性暈を呈している。

角閃石 多くは自形又は半自形の結晶形を呈し、時々融蝕せるが如き形態を示す。多くは双晶をなす。

消光角は $c \wedge Z' = 7^\circ$ で、多色性著しく、 $Z =$ 褐緑色、 $Y =$ 褐色、 $X =$ 黄褐色、吸収色 $Z > Y > X$ 、包裹物に風信子鉱が見られる。結晶の一部は緑色化しているが全体として褐色角閃石である。

斜長石 比較的新鮮で一般に曹長石—双晶を呈するものが多い。最大対称消光角から推定すると $Ab_{60}An_{40}$ 附近のものから $Ab_{90}An_{10}$ 附近のものまで存在する。斜長石と正長石との接する部分は myrmekite-structure を呈する。

以上母岩である角閃石—黒雲母—花崗岩の特質について述べたのであるが、阿武隈山地の他の地方の花崗岩類に比して異なる点を述べると (a) 黒雲母が著しく多いこと (20 %以上存在する)。(b) 又黒雲母中には著しく包裹物を含有する。その主なるものは風信

子鉱、榍石、磷灰石、褐簾石等が認められる。風信子鉱はそのうち最も量多く且つ結晶大にして、0.12mm に達するものあり。これらの諸鉱物が放射性能を有し、ために自己変成並に風化を促進せしめたものと思われる。

第2図 The frequency curve of vermiculite grains.

4. 蛭石の産状

蛭石は既に述べたように角閃石—黒雲母—花崗岩が変成分解の結果生成されたものである。従つてその分布は該花崗岩によつて決定される。而してこれら蛭石の分布は不均一で

(1) K-115, (2) K-98, (3) K-106, (4) K-98'', (5) K-108, (6) K-99, (7) K-125, (8) K-122.

あつて、場所によつてその含有量は著しき差異がある。筆者の採取せる各地の試料を篩別けして、2mm. 篩上のものを秤量せる結果は第 2 図及び第 2 表の通りである。

第 2 表 蛭 石 の 含 有 量

	No.	蛭石含有量 (Wt. %)	特 質
A 地 域	K-91	19.5	{風化分解が非常によく進んでいる (Vermiculite の結晶が大である
	K-92	1.1	
	K-93	0.9	雲母の結晶大
B 地 域	K-94	0.7	雲母の結晶大 雲母の結晶大
	K-95	21.0	
	K-96	11.3	
	K-97	0.4	
C 地 域	K-98*	14.3	少しく石英が混つている 少量の石英を混ず
	K-99*	13.3	
	K-100	1.1	
	K-101	7.7	
D 地 域	K-102	0.13	風化は相当進んでいる 角閃石が多くなる
	K-103	0.13	
	K-104	0.3	
	K-105	0.2	
	K-106*	16.6	採掘中 篩下の蛭石
	K-106B	0.3	
	K-107	12.3	
E 地 域	K-108*	22.8	" 角閃石が多い
	K-109	1.1	
	K-110	1.4	
	K-111	1.3	
	K-112	0.9	日本蛭石工業採掘地の隣接地 現に採掘している 雲母は粒大で有望
	K-113	0.3	
	K-114	14.1	
	K-115*	15.0	
	K-116	0.8	
	K-117	0.9	
	K-118	1.0	
	K-119	0.9	
F 地 域	K-120	0.3	蛭石は比較的大
	K-121	0.2	
	K-122*	0.5	
	K-123	0.5	
	K-124	9.5	大久保(?)
	K-125*	1.0	
	K-126	12.9	トンネル附近
	K-127	0.7	
	K-128	0.9	
	K-129	1.1	
	K-130	1.1	
	K-131	17.6	

* 印は結晶粒の測定を行つたもの。

第2表によつて示されているごとく、最も多量に含有されているところは蛭石量が 22.8% に達するが少ない部分は 1% 以下である。而して此の富鉍部の配列方向は南北にして該岩石中に存在する包裹物の配列の方向と一致している。

5. 蛭石の大きさ

蛭石の大きさの決定は今後此の鉍物の篩分選鉍をなす場合に基礎資料になるので、なるべく多数の場所について、又種々なる試料について測定し

第 3 図

The frequency curve of vermiculite.

Length of c-axis in mm.

第 3 表

	c-軸の方向	a-方向	b-方向
1	1.1 mm	3.5mm	2.5mm
2	1.3	4.6	3.2
3	1.5	4.1	3.0
4	1.5	2.4	2.2
5	1.0	2.9	2.0
6	2.0	4.1	2.9
7	2.3	4.8	3.0
8	2.0	4.5	2.8
9	1.8	3.8	2.6
10	1.0	2.5	1.8
11	2.8	5.7	4.3
平均	1.8	3.9	2.7

て、之が平均を出した。測定は c 軸の方向と (001) 面上にて互に直角なる方向を a、及び b 方向として、各回共 100 個を単位として測定してその平均値を求めた。これらの表からも明かなように 1~3mm の大きさのものが多 (第3図及び第3表)。

6. 蛭石の化学成分及び物理的性質

小野新町附近に産する蛭石は既に述べたように黒雲母が変質して形成さ

れたものである。然るに諸外国, 例えば North Carolina¹⁾ 及び Egypt²⁾ に於て現在採掘している蛭石は超塩基性岩とペグマタイト或は斜長石脉との反応によつて形成せられたもので, その成因は著しく異なつてゐる。従つて化学成分も著しい相違を示している (第4表参照)。

第4表 Vermiculite の 化 学 成 分

	(I)	(II)	(III)
SiO ₂	37.94wt. %	36.23wt. %	42.41wt. %
Al ₂ O ₃	11.44	} 20.58	13.87
Fe ₂ O ₃	4.05		} 18.92
FeO	0.09		
MgO	25.84	23.59	8.42
CaO	0.01	1.54	10.31
Na ₂ O	0.01	n.d.	n.d.
K ₂ O	0.05	n.d.	n.d.
H ₂ O(-)	10.34	} 18.36	4.50
H ₂ O(+)	9.67		n.d.
TiO ₂	0.50	n.d.	"
CO ₂	0.02	"	"
P ₂ O ₅	0.02	"	"
NiO	0.10	"	"
MnO	0.20	"	1.02
Total	100.28	100.30	98.45

Locality (I) Yancey county, North Carolina, U.S.A.

(II) Hafafit, Eastern Egypt.

(III) Ononii-machi, Fukushima Pref.

Analyst (I) Ruth. H. Stokes, Denver Chemical Laboratory, U.S. Geological Survey.

(II) The upper Egypt Mining Co.

(III) 福島大学学芸学部化学教室

而して小野新町産の蛭石は外国産のものに比して, (1) SiO₂ が多い, (2) Fe₂O₃ が著しく多い, (3) CaO も著しく多い, (4) MgO は著しく少い, (5) H₂O も比較的少い……等が指摘される³⁾。

- 1) J. Laurence Kulp and Donald A. Brobst: Notes on the dunite and the geochemistry of vermiculite at the Day Book dunite deposit, Yancey county, North Carolina., Econ. Geol. **49**, 211-220, 1954.
- 2) M. S. Anin and M. S. Afia: Anthophyllite-vermiculite deposit of Hafafit, Eastern Desert, Egypt., Econ. Geol. **49**, 317-327, 1954.
- 3) H₂O は定量しなかつたので, 具体的数字を指示することが出来ないが, 此の分析表から推定すると 1.55% 以下である。而してこれは普通の黒雲母に比して著しく少い量である。恐らく蛭石化される過程に於て, この成分が減少されたのかも知れない。

而して外国産の蛭石の産状をみるに、North Carolina の蛭石は Day Book dunite の変成作用を蒙つて裂隙が生じた後に pegmatite が貫入し、その際、pegmatitic fluid と dunite との反応の結果として anthophyllite, talc, enstatite, phlogopite 等が形成された。而して過剰の Mg を含有する phlogopite が風化作用のために蛭石が形成された。而してその最大の深さは約 40 feet である。

又 Egypt に於ては蛇紋岩塊が feldspar vein によつて切られている。それらの両側に蛭石と直閃石が生成せられている。これらは何れも超塩基性岩と酸性岩岩漿との反応の結果形成せられたものである。従つて上表の如き化学成分上に相違のあることが理解される。

物理的性質 小野新町産の蛭石は黒雲母の変成して生成せるものであつて、黒雲母の漆黒色なるに比して黄褐色を呈している。又黒雲母に比して弾性は著しく減少している。

屈折率は $\alpha=1.590$, $\beta=1.666$, $\gamma=1.673$, $\gamma-\alpha=0.083$, $2V$ は負で非常に小である。

然るに之を加熱せしむるときは黄金色に変化、又濃硫酸にて処理するときは白色半透明の結晶片となる。

7. 蛭石の加熱による形状の変化

蛭石はその名称の如く、これを加熱するときは c-軸の方向に著しく延長し、あたかも蛭の運動するが如くである。而してその伸長の速度並びにその伸長の割合は加熱の温度と加熱に要する時間によつて異なる。

100°C 位の低温から次第に温度を高くする場合には、その伸長の割合は原鉱物の 4~5 倍程度であるが、600°~700° の高温にて急激に加熱せしめた場合には、6~10 倍の伸長をなす。これらに要する時間は 2~5 分程度である。

第 4 図

比較的大なる蛭石の結晶 600 個について実験した結果、平均原鉱の 7.3 倍の伸長を示している。米国産のものは約 15 倍に膨脹する実験結果が報告されているが、小野新町産のものは約その半分である。

特に加熱試験は次の事項を確かめるために行つた。

(a) 蛭石の熱処理を行う場合の最適温度の範囲の決定

- (b) 蛭石の熱処理に於ける伸長現象の機構の推定
- (c) 黒雲母と蛭石との熱分解に於ける変化の状態の比較
- (d) 蛭石化作用の原因の追究

測定装置及實驗 第 4 図に示す様式 (熱天秤) に装置して測定を行った。測定用試料の蛭石は 0.75~0.8 瓦を「ルツボ」(W) に入れ、天秤 (B) を釣合せ、その後炉の温度を次第に上昇せしめ、その時の試料の重量変化を天秤 (B) に備えつけられた鏡 (M) と標尺 (L) と望遠鏡 (T) を用いて読みとる。その結果は第 5 表 及び 第 6 表 (I, II) の如くで、これらを第 5 図に掲げる。

第 5 表 蛭石の加熱測定

温 度 T°C	スケール の 読 み S	温 度 T°C	スケール の 読 み S
30	225	470	90
50	215	480	88
100	190	490	85
120	175	500	85
150	158	510	86
190	140	520	83
200	135	540	80
220	127	550	78
240	125	560	78
250	125	570	75
270	122	580	77
280	115	600	75
310	115	610	72
320	111	620	68
340	108	630	65
350	106	640	55
365	100	660	50
370	103	670	48
390	104	680	45
400	103	690	45
420	100	700	45
430	102	720	45
445	95	750	45
450	95	770	46
460	92	—	—

第 6 表 黒雲母の加熱測定

(I)		(II)	
温 度 T°C	スケール の 読 み S	温 度 T°C	スケール の 読 み S
20	255	20	270
50	255	50	260
80	255	80	255
110	250	100	245
150	245	150	240
220	240	200	230
250	236	230	230
280	237	270	228
350	237	290	225
370	237	320	229
380	240	350	232
390	239	380	233
400	240	400	235
450	240	430	238
470	245	460	240
500	245	500	242
550	245	550	244
590	245	580	250
600	250	600	250
650	248	650	250
680	250	700	255
700	255	—	—
800	255	—	—

8. 結 果 の 解 析

(a) 蛭石について 250°C 迄は直線的に重量が減少する。即ち a-b の部分である。この部分は機械的に吸蔵している水分であると考える。250°C より 550°C 迄は数段階にわかれて水分を放出することが認められる。即ち b-c-d-e で、この部分にては比較的に弱く結合している水が劈開面の間よりとび出してくるものと思はれる。

580°C~680°C の間に於て急激に水の放出が行はれ (f-g), この期間に於ては結晶格子面に結合していた水の分子が一時的に気体となつて、飛び

第 5 図 T-S-diagram.

(I) は第 5 表の蛭石, (II), (III) は第 6 表黒雲母 (I) 及び (II) である。

出すものと考えられる。従つて熱処理をする場合には $580^{\circ}\text{C} \sim 680^{\circ}\text{C}$ が最も適當であることが認められる。又 700°C 以上に於ては殆んど一定となり、伸長は完了し、水分を充分に放出してしまつた状態を示す。

(b) 黒雲母について 然るに蛭石の原鉱である黒雲母については 250°C 附近迄は機械的に結合している水分のみが除去されることは蛭石の場合と同様である。然るに 300°C 附近に至つて再び重量の増加を示すにいたる。これは黒雲母中の成分 FeO が酸素の添加によつて Fe_2O_3 の形に変化する為めに起る現象であると思はれる。又加熱を完了した試料は僅かに伸びて色調は蛭石に似た状態となる。この様な現象は蛭石化作用の機構の一端を示すものと思はれる。

9. 蛭石の成因的考察

小野新町附近に産する蛭石の母岩は既述の如く角閃石—黒雲母—花崗岩であるが、この成分の一つである黒雲母が如何なる過程によつて蛭石になるかは興味ある問題である。最も一般的に考えられることは風化作用である。しかしこの地域が特に著しく地下深く

まで、風化作用が行われ、蛭石が形成されたことについては更に別な原因を考えなければならぬ。前に母岩の特質について既に述べたように、この岩石を形成する黒雲母は著しく多量の風信子鉱、榑石等の包裹物を含有し、多色暈を示す。これらの事実から推定し、放射性能の存在することが考えられる。此の花崗岩の進入時期については明かでないが、少くとも白堊紀又はそれ以前のものであろう。然りとするときは該岩石の生成以来現在まで極めて長い年月の間に放射性能のために、崩壊作用が促進されたであろうことは想像に難くない。又この期間に於て黒雲母は FeO が Fe_2O_3 に変化し、又結晶水の配置転換が行われたことが明かである。従つてその重量並びに体積の増加を来し、該岩石の風化、分解の速度並に範囲を拡げたことが推定出来る。この黒雲母に類似する鉄雲母については神津俊祐博士によつて研究され、同博士は「鉄雲母中の鉄は多くは FeO として存在する。而して Fe_2O_3 として多量に存在する場合は FeO の酸化せるものと考えべきか或は初生の成分として取扱うべきものなるか、余等は未だ充分断定することを得ざるも本雲母は極めて容易に酸化し易きものなるかは実験上知ることを得るを以て本雲母の Fe_2O_3 に富むは、これらの二次作用の長年月に亘つて働きたる結果に非らざるか、本雲母を薄片として顕微鏡下にて透過光線を以て観るに、新鮮なる部分は緑色なるも、諸所に黄緑色又は黄色の部分あり。これは恐らく酸化によるものなるべし。」と述べている。蛭石も全くこれと類似の過程によつて、形成せられたもので、諸外国に見られるそれとは異なるものである。

自在廻轉台の傾斜角補正用の新圖表

A new corrective chart for inclination angles of the universal stage measurement.

宇留野 勝 敏* (Katsutoshi Uruno)

Abstract : For the purpose of improving the accuracy of inclination angle measurement on the universal stage and simplifying the procedure of its correction, a new chart is proposed. It is based on the fact that whenever the differences between refractive indices of crystals and glass hemispheres are same, the correction angle for the same inclination is approximately constant.

序 言 自在廻轉台 (universal stage) の測定では、結晶と半球の屈折率に、ある程度以上の差があるとき、薄片の傾斜角を補正せねばならない。

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室