砥部陶石中の杏仁状石墨*

AMYGDALOIDAL GRAPHITE IN POTTERY STONE FROM
TOBE DISTRICT, EHIME PREFECTURE

皆 川 鉄 雄 (TETSUO MINAKAWA)**
和 田 秀 樹 (HIDEKI WADA)***
都 築 芳 郎 (YOSHIRO TSUZUKI)**

Andestic rocks intruded into or flowed over crystalline schists of the Sanbagawa metamorphic belt and sediments of the Paleogene Kuma Group in the Tobe district. The rocks were altered to pottery stone by hydrothermal solution in many places. The pottery stone with graphite occurs in Koboshi deposit and is composed of quartz and mica clay mineral (1M, polytype) and sometimes contains kaolinite. Graphite usually occurs in the middle horizon of the deposit.

Amygdaloidal graphite aggregate, diameter of which amounts up to 1 cm, fills pores in the pottery stone usually associated with mica clay mineral. Some pores are filled by mica clay mineral (1M, polytype), tosudite or mixture of these minerals without graphite, and vacant pores are often observed. Constituent graphite crystals are tabular and 5-50 μm in size. The X-ray diffraction peaks are very sharp. The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the graphite is 21.1‰ (PDB)

It is suggested that the graphite was formed by oxidation of hydrocarbon in ascending hydrothermal solution.

1. はじめに

愛媛県伊予郡砥部町は「砥部焼」と称する磁器の生産で知られている。この原料である陶石の鉱床は砥部町一帯に分布しており、いずれも三波川結晶片岩、その他の先新第三紀基盤岩類を貫いて噴出した火山岩類が熱水変質を受けて生成したものである。有名な鉱床として、川登、扇谷（オーギタニ）、弘法師（コーボウシ）、上尾（ウエビ）、満徳（ミツホ）などがある。

最近筆者らは、これらの鉱床群のひとつである弘法師鉱床において、陶石中に杏仁状をなす石墨を見いだした。現在までに多くの石墨の産状が報告されているが、陶石鉱床からの例はない。今回は石墨を含有する陶石鉱床の生成、石墨の産状、成因の考察などを中心にして報告する。

本論文を書くにあたり、いろいろ御教示いただいた愛媛大学理学部地球科学教室の宮久三千年、桃井斉阿教授、島海光弘助教授、川辺岩夫博士、名古屋大学理学部

地球科学教室の中井信之教授に厚く感謝する。また走査電子顕微鏡観察に当り御指導を賜った愛媛大学教養部鹿島愛彦教授、透過電子顕微鏡観察をおねがひした愛媛大学農学部農芸化学教室中井信氏、薄片の検討をしていただいた松山聳学校佐々木基氏に心から感謝の意を表する。

2. 位置、地質概略

弘法師鉱床群は、中央構造線の南、伊予郡砥部町の南東3 kmの千早口（セリグチ）から籬川（ツヅラガワ）にいたる山道の北斜面に位置している。一帯は地形急峻で、また植林などのため露出がよくない。この地域の地質学的研究は永井・堀越（1953）が行っている。

第1図に地質概略図（宮久，1974参考）を示してある。この地域は三波川結晶片岩（おもに緑色片岩）が基盤をなし、これを不整合におおう古第三紀始新世久万層群のれき岩、砂岩が分布し、両者を貫き噴出した黒雲母安山

* 昭和53年。三鉱学会（於広島大学）にて講演

** 愛媛大学理学部地球科学教室

*** 静岡大学理学部地球科学教室

（昭和54年10月4日受理）

第1図 砥部町弘法師鉱床一帯の地質概略図

岩、粗面岩質安山岩^{*}、輝石安山岩からなる石鎚新第三紀火山岩類、および凝灰岩類が分布している。また一部には結晶片岩に貫入した閃緑岩質ひん岩も知られており、その周囲の緑色片岩は熱変成を受けホルンフェルス化し、少量の磁硫鉄鉱などが生成している。熱変成を受けた緑色片岩を貫く粗面岩質安山岩が観察されているので、粗面岩質安山岩の貫入は閃緑岩質ひん岩より以後と考えられる。しかしながら石鎚火成岩地域における面河花崗岩などの酸性貫入岩類は火成活動の比較的後期のもので、火山岩類は深成岩類と大局的にはほぼ時期を同じくすると考えてもよいであろう。

3. 砥部町一帯の陶石鉱床概略

砥部陶石鉱床全般については宮久ら（1974）の報告がある。砥部町一帯に分布している陶石鉱床は、石鎚新第三紀火山岩類、すなわち黒雲母安山岩、粗面岩質安山岩、輝石安山岩類が熱水変質作用を受けて生成したものと考えられている。砥部町一帯の陶石中の粘土鉱物については東（1978, 1979）、金岡（1968, 1975）、宮久ら（1974）などの研究がある。第1表には、上記の研究を参

^{*} 粗面岩質安山岩の呼称は堀越和衛による。鏡下で石英斜長石が完晶質に近い粗面構造をなすために呼ばれたが、アルカリ岩としての粗面岩質の意味ではないので、野外名としては優白質安山岩と称してよい。

第1表 砥部町付近にみられる陶石鉱床の源岩ならびに構成鉱物

鉱床	源岩	構成鉱物
川登扇谷	粗面岩質安山岩	雲母粘土鉱物 [*] 、石英
万年弘法師	"	雲母粘土鉱物 [*] 、トスダイト、カオリナイト、石英
上尾満穂	粗面岩質～黒雲母安山岩	雲母粘土鉱物、石英
外山	粗面岩質安山岩	雲母粘土鉱物、カオリナイト、トスダイト、石英
	"	トスダイト、カオリナイト、雲母粘土鉱物、石英
	黒雲母安山岩	カオリナイト、石英

^{*} アンモニウム雲母

考にしてまとめた陶石鉱床の源岩と、その主要構成鉱物を示した。石英、雲母粘土鉱物（一部はアンモニウム雲母）、カオリナイト、トスダイトなどの鉱物組み合わせは、中性～弱酸性熱水溶液による変質作用を示している。また鉱床下部には黄鉄鉱（一部白鉄鉱）の鉱染が見られ、これらが分解して褐鉄鉱化したものが多い。上部においても割れ目に褐鉄鉱の沈着が著しい所がある。

4. 弘法師鉱床群ならびに含石墨陶石鉱床について

弘法師鉱床群は、三波川緑色片岩、久万層群を貫いて岩脈（岩床？）状に貫入した粗面岩質安山岩（～黒雲母安山岩）が変質した陶石鉱床である。これまでに大規模な採掘はおこなわれておらず、数ヶ所で小規模に採掘されたにすぎないが、埋蔵量は 10^6 トン単位が推定されている（宮久, 1974）。ちなみに、弘法師陶石鉱床のすぐ南方に弘法師アンチモン鉱山があり、鉱床はやはり熱水変質を受けた安山岩岩脈に沿うほぼ東西方向の輝安鉱-石英脈からなる。

含石墨陶石鉱床は、弘法師鉱床群の西寄りに位置しており、かつて採掘した跡がスギ林の中にある。採掘は谷沿いの露出の良いところを掘り進んでいる。全般的に露出が悪いので確かなことは分らぬが今のところ下部、上部には見られず、中部でのみ見出されている。半陶石化を受けた岩石から、源岩は黒雲母、斜長石の 5mm 以下の斑晶を持つ粗面岩質安山岩～黒雲母安山岩と推定される。陶石は良質のものでは白色であるが、硫化鉄鉱染の淡青色種や、酸化鉄汚染の褐色種のものも少なくない。全体として孔けきも多い。露頭では石英脈を認める。

顕微鏡下では、微粒の石英、粘土鉱物の集合体で、その他不透明鉱物（黄鉄鉱など）をまじえている。

次のようにして陶石中の微粒の鉱物を調べた。石墨については後で述べる。

(4) X線回折

陶石の鉱物組成の決定のためX線粉末回折実験ならびに水ひにより得た $2\mu\text{m}$ 以下の粘土鉱物の定方位粉末試料による回折実験をおこなった。なおX線実験は $\text{CuK}\alpha$ (Cu 管球, Ni フィルター) でおこなった。第2図に陶石白色部の粉末回折図を示してある。陶石は石英 1M タイプ雲母粘土鉱物(絹雲母)を主体としている。第3図には粉末回折に使用した陶石中の粘土鉱物の定方位試料での結果を示してある。雲母粘土鉱物の 001 , 002 , 003 に当る未処理での 10.28 , 5.07 , $3.36\text{ \AA}$ の回折は面間隔や半価幅が通常のものに比べ大きく含アンモニウム雲母の可能性がある(東, 1979)。しかしグリセリン処理で $10.28 \rightarrow 10.14\text{ \AA}$, $5.07 \rightarrow 5.05\text{ \AA}$ と極くわずかではあるが収縮し, 少量のスメクタイトとの不規則混合層鉱物が考えられる(佐藤, 1973; 長沢ら, 1976)。したがってこれによる面間隔, 半価幅の増大も考慮しなければならぬ。

つぎに、粘土化した珉晶長石を分離し定方位粉末試料によるX線回折を行った。第3図に示すように未処理で10.24, 7.19, 5.07, 3.36 Åなどの回折があり、やはりグリセリン処理で10.24→10.17 Å, 5.07Å→5.05 Åと収縮した。7.19 Åの回折はカオリナイトでグリセリン処理でも変化しない。

(ロ) 赤外吸収スペクトル

上記X線回折実験に使用した水び試料を用いて、200 mgのKBrペレットで赤外吸収スペクトルをとった。ペレットはいずれも300 (KBr):1 (試料)の割合である。その結果を第4図に示してある。 3400 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} 付近の吸収から雲母粘土鉱物が層間に NH_4^+ を含むことが推測される (Higashi, 1978)。

(ハ) 透過電子顕微鏡による観察

第5図に粘上化した長石の透過電子顕微鏡写真を示してある。不定形板状の形態をなす鉱物(絹雲母)の他に写真のような少量の短冊状〜管状鉱物が存在している。おそらくカオリナイトと考えられるが、ハロイサイト様鉱物も見られる。

以上の結果から、含石墨陶石の一般的な構成鉱物は石英、1Mタイプ雲母粘土鉱物（絹雲母）を主とし、少量のカオリン鉱物を混じえていることがわかる。方解石はみられない。同タイプの陶石鉱床としては、川登、万年、畠谷などの鉱床がある。

産状、構成鉱物から含石墨陶石鉱床の成因概略は次のように考えられる。

弱アルカリ性の SiO_2 を多量に溶解した熱水液が深所

第2図 含石墨陶石ならびに杏仁状石墨のX線粉末回折図
1: 杏仁状石墨, 2: 含石墨陶石
m: 雲母粘土鉱物, Q: 石英, g: 石墨
+: K β 線による回折

第3図 含石墨陶石および石墨と共存している粘土鉱物、石墨と同様な産状の粘土鉱物の定方位X線回折図

1: 陶石 ($2\mu\text{m}$ 以下), 2: 斑晶長石変質物
3: 石墨と共存している雲母粘土鉱物,
4: 空孔を埋めているトスダイト

第4図 弘法師鉱床産粘土鉱物の赤外吸収スペクトル

- 1: 陶石 ($2\mu\text{m}$ 以下), 2: 斑晶長石変質物
3: 石墨と共存している雲母粘土鉱物,
4: 空孔を埋めているトマダイト

第5図 斑晶長石変質物の透過電子顕微鏡写真

から上昇した。それが地表に近づき、 Po_2 が高くなると、含まれていた H_2S などが酸化されて H_2SO_4 を生じ、中性～弱酸性へと変った。 SiO_2 の溶解度はアルカリ性で大きい。これに対し、中性、酸性では小さく、ほぼ一定であり (Alexander *et al.*, 1954, Krauskopf, 1959), また温度が下ると溶解度がへる (Kennedy, 1950)。熱水溶液の pH の減少と、温度降下のため SiO_2 が沈澱する。一方母岩を構成する鉱物 (主として長石), ガラスはこの中性～弱酸性の熱水溶液で変質して雲母粘土鉱物、一部カオリン鉱物, SiO_2 を生じた。なお鉱床生成後も、地下水による粘土化、褐鉄鉱化が進んだ。

5. 石墨の記載

(1) 石墨の産状

露出が悪いため正確な産状は分らないが、我々の調査の範囲では、石墨はみかけ上、陶石鉱床のはば中央部に

第6図 弘法師鉱床産杏仁状石墨

多く含有されており、空孔を埋めて径 1 cm 以下の鋼灰色～黒色の杏仁状～粒状として産する (第6図)。その含有の割合は多いところで $1000\sim 2000\text{cm}^3$ に 1 個 (1 cm 大のもの) の割合であり、多孔質な陶石中に多く生ずる傾向がある。石墨は肉眼的には細粒質集合体であるが、双眼実体顕微鏡 ($\times 80$) の観察では鱗片状結晶をなしていることがわかり、また少量ではあるが白色絹糸光沢のある鉱物と共生している。空孔全体を石墨で埋めつくしていることは少なく、空隙を有していることが多い。また白色粘土のみが空孔を埋めていることもあり、空のままの場合も多い。

(2) 走査電子顕微鏡による観察

第7図に走査電子顕微鏡写真を示してある。 $5\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ 位まで種々の大きさの鱗片状結晶が見られる。A の右および右上の結晶のように六角あるいは菱形の自形をなす結晶もあるが、多くはそれ程明瞭な輪郭を示さない。中には A の左、B の右下の結晶のように円味を帯びているものがある。B 中央のように基面と思われる面上にも線状の隆起あるいはステップがあり、その交角が 60° あるいは 120° に近いものが多い。この面が結晶表面か、劈開面か不明であるが、成長あるいは溶解の機構と関係あるかもしれない。また A の円味を帯びた結晶の表面にもステップが見られ、その中のあるものは 120° の折れ曲りを思わせる。これは一度出来た結晶が溶解を始めた時出来たのかも知れぬ。C の中央部は石墨の結晶であるが、その周囲の葉片状小結晶の集合体は共存する雲母粘土鉱物らしい。

(3) 石墨および共生鉱物の X 線回折、赤外吸収スペクトル

第2図に石墨を主とする杏仁状部分の X 線回折図を示してある (Cu 管球, Ni フィルター使用)。石墨の回折はきわめてシャープであり結晶度が良い。第3図に石墨と伴っている粘土鉱物の定方位試料による X 線回折図

第7図 石墨の走査電子顕微鏡写真

(Cu 管球, Ni フィルター使用), 第4図にはこの赤外吸収スペクトルを示す。これらから陶石部の粘土鉱物と同じく1Mタイプ雲母粘土鉱物(少量のス멕タイトとの不規則混合層をなし, NH_4^+ を含む可能性大)と考えられる。粘土鉱物のみが空孔を埋めている場合, それは雲母粘土鉱物のみ, あるいはトスダイトのみ(第3図, 第4図)のほぼ純粋な集合体, あるいは両者の混合体である。

第2表 石墨の産状

1	堆積岩	鹿児島県下甕島(山田, 石川, 1975)
2	結晶片岩	北朝鮮咸津鉱山(木野崎, 1932)
3	片麻岩	岐阜県天生鉱山(石岡, 1951)
4	晶質石灰岩	富山県千野谷鉱山(岩生, 1951)
5	斑れい岩	北海道音調津(橋本, 1949)
6	ペグマタイト	セイロン(Fisher, L. W, 1934)

6. 石墨の成因についての考察

石墨の産状としてこれまでに第2表のような例が知られており, 一般的には堆積岩起源の岩石中に多く認められる。この石墨の炭素源は有機質炭素と考えられている。そして炭素の濃縮, 晶出にはペグマタイト, アプライトなどが関与していることが多い。これとは別に火成岩中に産する石墨などについては, 岩漿起源の炭素が考えられている(橋本, 1949)。

今回砥部町弘法師鉱床群の西方で見つかった陶石中の石墨は, 現在までにあまり知られていない産状である。現場において見られる未陶石化岩中から, 今のところ石墨を見いだしておらず, 陶石化した岩石中のみからの発見であり, 石墨の生成は陶石化作用と何らかの関係があるように考えられる。

源岩生成時にマグマから石墨が晶出した可能性や, 固体の炭質物がマグマに包有されて上昇し石墨となったという機構は, 産状から考えにくく, 石墨は上昇してきた気体あるいは, 熱水溶液から晶出したと考えられる。もしそうならば, 結晶度のよい大形の結晶が比較的低温で晶出し, そして生成時に気体あるいは溶液で満されていた部分が, 現在集合体中の空隙として残るであろう。

石墨の安定条件は, 気相については, 由井(1966), Ohmoto(1977), 水溶液相については Ohmoto(1972)が示した。ここでは炭化水素の代表として CH_4 を考えて成因を説明する。

(イ) 気相からの晶出については,

(1), (2) から

炭素は CH_4 の形で地下深くから運ばれ, 地表に近づき Po_2 が大きくなると (1) の反応により石墨を晶出し, さらに Po_2 が大きくなると, 残っている CH_4 も (3) の反応で CO_2 となり, 石墨は生じなくなる。これにより, 炭素の供給機構, および, ある深さにのみ石墨がみられるという産状を説明できる。

(ロ) 熱水溶液相からの晶出

1M タイプ雲母粘土鉱物、トスダイトと共生していることから、石墨は上に述べたような気相からではなく、それ程高温でない熱水溶液相から晶出したと考えた方がよいであろう。

Ohmoto (1972) の $\log f_{O_2}$ -pH 図から次のようなことが読み取れる (第8図)。熱水溶液中で C を含む主な種は、 P_{O_2} が小さい時、アルカリ性から酸性にわたって CH_4 で、 P_{O_2} が大きいと、中性から酸性で $H_2CO_3^*(ap)$ である。そして、石墨の安定領域は炭素の量に関係するが、一般に溶液が弱アルカリ性から酸性で P_{O_2} がある範囲内に限られる。また方解石は pH が小さい溶液中では存在しない。

P_{O_2} は地表に近い程大きいとみなされる。そして溶液は先に述べたように、上昇するにしたがい、弱アルカリ性から中性、弱酸性に変わると思われる。炭素は水に溶けた CH_4 として上昇し、ある量の炭素があれば、ある深さで石墨が生じ、さらに地表に近づくに残っている CH_4 も $H_2CO_3(ap)$ となり、石墨は生じなくなると考えられる。そしてこのような溶液から方解石は生じないだろう。

この石墨の生成条件を定量的に論ずることはむづかしいが少し考察を進めてみる。Velde (1965) は実験を行い、1M 白雲母は安定領域はないが広い温度範囲で生成されることを示した。スメクタイトの生成も考慮して1M 白雲母の生成範囲内の温度で、低目の 250°C にとった場合、方解石の存在し得ない pH 条件で、炭素の総量が $0.1 \text{ moles/kgH}_2\text{O}$ として、石墨が安定に存在する $\log f_{O_2}$ は Ohmoto (1972) によれば -39.2 から -38.3 の間となる。しかし生成時の炭素の総量は不明であり、野外での石墨の存在領域が分らないので、どの程度の上下差に相当するかなどの議論は出来ない。もし温度が下って、例えば 150°C になれば石墨が存在し得る $\log f_{O_2}$ は -50.8 から -47.6 の間になるので、温度降下により一度晶出した石墨が溶解することも考えられる。

なお石墨にアンモニウム雲母らしいものが伴う。アンモニアと P_{O_2} の関係は

で示される。 NH_4OH が存在するためにはある程度 P_{O_2} が低いことが必要である。

Taylor (1974) は酸素同位体の研究から、透水性のよい母岩に浅い所で貫入した岩体では、天水の循環による変質が起きると述べている。母岩の一部の久万層中には炭化過程の有機物がみられる (久保, 豊田, 1955) 。

* $\text{H}_2\text{CO}_3(ap)$ は水溶液中で CO_2 分子と H_2CO_3 の和

第8図 Ohmoto(1972)の $\log f_{O_2}$ -pH 図に基づく熱水溶液からの石墨生成の模式図
 : 溶液中 CH_4 , $\text{H}_2\text{CO}_3(ap)$ が主な種として存在する領域
 --- : 石墨, 方解石の存在領域
 → : 推定される溶液の変化

らのことから、アンモニアも炭化水素も有機物からもたらされ、これが地下水と共に深く浸み込み、それが上昇したものであろう。

水溶液中の CH_4 起源がもっともらしいが、石墨で埋められている空孔、粘土鉱物のつまった空孔、空の空孔が共生している理由はよく分らない。核の生成がすべての空孔で均一でなかったのかもしれない。

7. 炭素同位体存在比による石墨の成因の考察

石墨の $\delta^{13}\text{C}$ の測定は次のように行った。試料はHF処理して共存鉱物を除き、数mgを酸素気流中で完全に CO_2 にし、得られた CO_2 を質量分析計で測定した。

2ケの試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値はそれぞれ -20.8% , -21.4% で、平均値は -21.1% であった。この値は非変成の堆積物中の有機物、炭質物の値に近く、有機物起源とも考えられる。しかしこの炭質物がそのまま陶石中に取り込まれたとは産状から考えられない。この試料と同じ程度の結晶度を示す飛騨変成帯の大理石中に見られる石墨の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、はるかに大きい。炭化水素からの生成は、その起源、生成機構についての仮定の仕方によっては一応

$$\delta^{13}\text{C}(\%) = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right] \times 1000$$

PDB は Standard であり, Pee Dee Belemnite Americana の1個体である

測定値の説明がつくが、仮定がどの程度正しいか明確でなく、 $\delta^{13}\text{C}$ の値のみから起源、機構を推定することは困難であった。

8. ま と め

(1) 愛媛県伊予郡砥部町に位置する弘法師陶石鉱床から杏仁状石墨を見いだした。

(2) 含石墨陶石鉱床は三波川緑色片岩、久万層群中に岩脈(岩床?) 状に貫入したいわゆる粗面岩質安山岩(〜黒雲母安山岩)を源岩とする。

(3) 陶石は石英、1M タイプ雲母粘土鉱物(アンモニウム雲母?) カオリン鉱物、トスダイト(空孔中)、黄鉄鉱、褐鉄鉱などからなる。

(4) はじめ弱アルカリ性であった熱水が上昇し、酸素分圧の増大にしたがい、中性〜弱酸性になり、石英の沈澱、粘土鉱物の生成により陶石鉱床ができたと考えられる。

(5) 石墨は陶石鉱床の中部帯に多く見られる。5 μm ~50 μm 大の鱗片結晶集合体からなる最大1cm ほどの杏仁状をなし、1M タイプ雲母粘土鉱物(アンモニウム雲母?) を伴うことが多く、石墨の結晶度はすこぶる良好である。

(6) 石墨は熱水変質作用(陶石化作用)の中〜末期に炭化水素を溶かした熱水が上昇して、地表近くで酸化されて晶出し、さらに上昇すると炭化水素は $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ の形になり石墨は出来なくなったと考えられる。この炭化水素は雲母粘土鉱物中に入った可能性のあるアンモニウムと共に、母岩(久万層群など)中の有機物からもたらされたものであろう。

(7) 石墨の $\delta^{13}\text{C}$ の値は -21.1% である。この値から石墨の炭素起源は明確には出来なかった。

引用文献

- Alexander, G.B., Heston, W.M. and Iler, R.K. (1954), The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.*, **58**, 453-455.
- Fisher, L.W. (1934), Graphite in Pegmatite. *Am. Min.*, **19**, 167-177.
- 橋本誠二 (1949) 北海道音調津石墨鉱床の成因と生成過程 (演旨), 地質雑, **55**, 163.
- Higashi, S. (1978), Dioctahedral mica minerals with ammonium ions. *Min. J.*, **9**, 16-27.
- 東 正治 (1979) 雲母粘土鉱物のX線底面反射パターン. 特に NH_4 雲母鉱物の特徴について, 鉱物雑, **14** (特別号), 197-204.
- 石岡孝吉 (1951), 岐阜県吉城郡河合村天生黒鉛鉱床の成因. (演旨) 地質雑, **57**, 302.
- 岩生周一 (1951), 富山県千野谷鉱山黒鉛鉱床調査報告. 地調月報, **2**, 267-278.
- 金岡繁人 (1968), 愛媛県上尾陶石および兵庫県出石陶石中の長周期粘土鉱物について, 窯業協会誌, **76**, 72-80.
- 金岡繁人 (1975), 陶石中の Tosudite 様粘土鉱物について, 須藤俊男教授退官記念論文集, 34-41.
- Kennedy, G.C. (1950), A portion of the system silica-water. *Econ. Geol.*, **45**, 629-653.
- 木野崎吉郎 (1932), 朝鮮地質図, 14, 10.
- Krauskopf, K.B. (1959), The geochemistry of silica in sedimentary environments. Silica in Sediment (ed. Ireland, A.). *Soc. Econ. Paleont. Min. spe. pub.* No. 7, 4-19.
- 久保恭輔, 豊田英義 (1955), 愛媛県温泉郡坂本村四国炭鉱調査報告, 愛媛県地下資源資料, **1**, 43-48.
- 宮久三千年, 堀越和衛, 檜垣 淳 (1974), 砥部陶石—その現状と将来性—
- 長沢敬之助, 白水晴雄, 中村 威 (1976), 鉱脈鉱床中に産する粘土鉱物. 鉱山地質 (特別号), **7**, 75-84.
- 永井浩三, 堀越和衛 (1953), 愛媛県伊予郡砥部町付近の第三紀層. 愛媛大学紀要第 II 部, I, 119-132.
- Ohmoto, H. (1972), Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, **67**, 551-578.
- Ohmoto, H. (1977), Devolatilization equilibria in graphitic systems. *Am. J. Sci.*, **277**, 1013-1044.
- 佐藤満雄 (1973), 混合層構造のX線解析. 粘土科学, **13**, 39-47.
- Taylor, H.P. Jr. (1974), The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.*, **69**, 843-883.
- Velde, B. (1965), Experimental determination of muscovite polymorph stabilities. *Am. Min.*, **50**, 436-449.
- 山田正春, 石川秀雄 (1975), 鹿児島県下甕島の黒鉛鉱床とその地質学的意義. 岩鉱, **70**, 315-321.
- 由井俊三 (1966), 岩漿性鉱床における鉄鉱物の安定関係と石墨の役割. 鉱山地質, **16**, 16-27.