広島県東城町久代産の接触鉱物

(1) ゲーレン石およびハイドログロッシュラー*

Contact Minerals from Kushiro, Hiroshima
Prefecture (1) Gehlenite and Hydrogrossular

逸見 吉之助 (Kitinosuke Henmi)**

草 地 功 (Isao Kusachi)***

沼 野 忠 之 (Tadayuki Numano)***

1. は し が き

広島県東城町久代に見出された接触鉱物は、今まで日本で発見されていたスカルンに比べて相当高温の型に属し、ゲーレン石、スパー石など日本には珍しい鉱物を産するので、これらの鉱物の記載を行ないたい。

ハイドログロッシュラーという語はカイバンザクロ石の SiO_2 のごく一部のみが H_2O に置換されたものから、 $1/3$ 以上が置換されているものまで広く用いられているが、ここでは約 $1/3$ 程度置換されているもののみをハイドログロッシュラーとして記載し、少量置換のものも同じ産地に産出はするが、産状性質を異にするので別に報告する。

久代におけるゲーレン石の産出は、逸見が金属鉱物探鉱事業団の広域調査の成羽川班の一員としてこの付近を調査した際に見出されたもので、その産出は高島ほか (1969) の調査報告書に報告されている。その調査に際して逸見は岡山大学温泉研究所本間弘次助教授、麻田斉技官に多大の助力を受けた。また最初の発表からここに報告するまでの間には名古屋大学理学部渡辺武男

* 1969年6月 日本鉱物学会年会 (大阪) にて講演

** 岡山大学理学部地学教室

*** 岡山大学教育学部理科教室

教授の御指導、国立科学博物館加藤昭博士の御助言をいただき、その他多数の方々の御厚意を受けた。これらの方々に心から謝意を表する。

2. 産 地

産地は広島県比婆郡東城町久代で、広島県の北東隅に近く、芸備線東城駅の南方 5 km の点に当る。久代小学校から平田部落に通ずる道路が平田部落に達する所に最初発見された平田の露頭があり、道路傍の露頭から北に急斜面に沿い約 50 m の間に連続して厚さ 1 m ~ 4 m のゲーレン石集合体がある。露頭の南側にも小川を隔てて約 50 m までゲーレン石などが見られる。また平田の北西約 1.5 km の所にある上野谷にもスパー石、ティレー石と共生してゲーレン石を産する。

ゲーレン石は花崗岩質ないし閃緑岩質の岩石と石灰岩との接触部に存在するもので、今までゲーレン石の見出された所には鉍石鉱物はほとんど見出されないが、同一深成岩体の接触部に金属鉍床として探鉍された跡がある。

産状については後に鉍物共生の項で述べる。

3. ゲーレン石

ゲーレン石は黒色ないし灰色の緻密な集合体として産し、この集合体は少量のホウカイ石およびゲーレン石自身の後生鉍物と見られるハイドログロッシュラー以外の鉍物をほとんど含まず、比較的純粋な形で産出する。単結晶は 1 mm 前後の大きさのものが多く、半自形を呈し、顕微鏡下では c 軸方向に伸長したものと、それに直角な方向に伸長して板状に近いものの双方が見られ、後者がやや多い。ホウカイ石の含有が多くなると、ゲーレン石は自形となり、一部にホウカイ石の割れ目に産するものでは大きさ 1 cm 近くの直方体の集合体をなしているが、このような産状のゲーレン石はほとんどもとの形態のままでハイドログロッシュラーに変化している。

顕微鏡下では無色で一軸負、

$$\omega = 1.655 \quad \varepsilon = 1.651$$

である。

X線回折の結果は第 1 表に示されており、それから計算された軸長は次の

第1表 ゲーレン石のX線回折像

Kushiro*		Synthetic (ASTM 9-216)**		
d (Å)	I	d (Å)	I	hkl
5.48	5	5.46	5	110
5.08	15	5.08	5	001
4.23	5	4.22	3	101
3.714	20	3.67	20	111
		3.43	1	210
3.074	20	3.07	25	201
2.855	100	2.85	100	211
2.715	15	2.72	5	220
2.527	15	2.535	7	002
2.447	10	2.435	20	310
2.403	20	2.404	22	102, 221
2.296	10	2.292	13	301
		2.195	1	311
		2.126	1	320, 202
2.039	15	2.043	15	212
1.971	3	1.967	1	321
1.932	5	1.924	7	400
		1.864	5	410
1.823	3	1.812	9	330
1.755	30	1.754	35	312
1.729	5	1.723	5	420
		1.632	1	322
1.623	5	1.616	3	113
1.513	15	1.519	15	213
		1.475	1	332
1.434	7	1.437	5	223
1.381	8	1.375	9	521

* Present work

** Synthetic material (Ervin and Osborn, 1949)

ようである。

$$a=7.74 \text{ \AA}, \quad c=5.05 \text{ \AA}$$

オケルマン石・ゲーレン石系の鉱物の格子定数についてはいくつかの文献

第2表 ゲーレン石, ハイドログロッシュラーの化学組成

Mineral	Gehlenite		Hydrogrossular	Hibschite
Locality	Kushiro*	New Mexico**	Kushiro*	U. S. S. R. ***
SiO ₂	26.68	32.60	26.93	27.57
TiO ₂	0.09	0.00	0.04	0.67
Al ₂ O ₃	22.57	18.10	22.67	18.52
Fe ₂ O ₃	2.02	0.95	1.46	3.70
FeO	0.36	0.92	0.34	0.15
MnO	0.01	0.02	0.02	0.08
MgO	3.59	6.91	3.86	2.13
CaO	37.91	40.08	33.43	38.39
Na ₂ O	0.57	0.18	0.35	—
K ₂ O	0.00	0.21	0.00	—
P ₂ O ₅	0.01	—	0.00	—
H ₂ O(+)	4.46	0.48	9.90	8.55
H ₂ O(-)	1.26	0.00	0.88	0.29
Total	99.53	100.45	99.88	100.05
ω, n	1.655	1.656	1.67	1.681
ϵ	1.651	1.654		
D	3.02	—	3.02	3.06
a	7.74	7.77	12.11	—
c	5.05	5.05		
Si	2.622	2.991	3.782	3.984
OH/4	—	—	2.321	2.059
Al	2.610	1.957	3.748	3.155
Fe ³⁺	0.154	0.064	0.152	0.402
Ti	0.006	0.000	0.008	0.073
Mg	0.526	0.944	0.810	0.458
Fe ²⁺	0.030	0.070	0.042	0.017
Mn	0.000	0.001	0.000	0.009
Ca	3.992	3.940	5.031	5.943
Na	0.106	0.032	0.084	—
K	0.000	0.024	0.000	—
	(O) = 14.00	(O) = 14.00	(O) = 24.00	(O) = 24.00

* Present work

** Luna County, New Mexico (Neuvonen, 1952)

*** Nikortzmda, Caucasus, Georgia, U. S. S. R. (Belyankin and Petrov. 1941)

があり, Ervin and Osborn (1949) の $\text{\AA}k_{30}$ Geh₇₀ の値は $a=7.74 \text{ \AA}$, $c=5.055 \text{ \AA}$ であってよく一致し, Christie (1962) のまとめたグラフによっても $\text{\AA}k_{30}$ Geh₇₀ 付近の値に当る。

久代産ゲーレン石の分析結果は第2表に示すとおりであり, Neuvonen (1952) のだした Luna County, New Mexico の分析値に近いが, ややオケルマン石分に乏しく, ゲーレン石分に富む。分析値から求めた化学式は

となり, 少量の Fe が Al あるいは Mg を, また Na が Ca を置換している。分析の結果では久代産ゲーレン石には相当量の $\text{H}_2\text{O}(+)$ が含まれており, これはX線回折では認められない程度の水和が行なわれている結果かと思われるが, 今回の報告では文献に従って無水物としたい。

4. ハイドログロッシュラー

久代産ハイドログロッシュラーはゲーレン石集合体の周囲を数 cm ないし数 10 cm の厚さでとり囲み, またゲーレン石集合体中の無数の細脈として産する。肉眼的に白色ないし淡灰色半透明で, 鏡下では無色, 等方に近いために結晶の大きさは不明であるが, ごく微細な結晶の集合体をなしているようである。屈折率は

$$n=1.67$$

前後であるが, 全くの等方ではなく, 集合体は完全な消光はしない。

X線回折の結果は第3表に示すとおりであり, 等軸晶系と仮定して求めた軸長は

$$a=12.11 \text{ \AA}$$

である。Aubry ら (1969) などの記載したハイドログロッシュラーは正方晶系であるが, 久代産のものは単結晶を得られなかったのでこの点についての検討は不十分である。X線粉末法におけるピークの半価幅が相当大きいのは, 含水量の差に起因するのみでなく, 完全な等軸晶系でないためもあるかもしれない。

化学分析の結果は第2表に示すとおりであり,

と計算される。第2表に比較のため引用した Nikortzminda, Caucasus,

第3表 ハイドログロッシュラーのX線回折像

Kushiro*		Crestmore (ASTM 3-0801)**		
<i>d</i> (Å)	I	<i>d</i> (Å)	I	<i>hkl</i>
4.96	15	4.96	40	211
3.26	15	3.25	40	321
3.03	50	3.03	80	400
2.71	100	2.71	100	420
2.61	15	2.60	20	332
2.48	30	2.48	60	422
2.38	30	2.38	60	510, 431
2.21	30	2.21	80	521
2.15	7	2.14	20	440
1.974	30	1.97	80	611, 532
		1.92	20	620
1.762	15	1.76	50	444
1.682	25	1.68	80	640
1.618	35	1.62	100	642
1.518	15	1.52	50	800

* Present work

** Crestmore, California (Pabst, 1937)

Georgia, U. S. S. R. 産のヒブシュ石に類似の組成のものである。

久代産ハイドログロッシュラーの含水量は部分によって差があるが $\text{SiO}_4 : \text{H}_2\text{O}_4 = 2:1$ (原子比) 付近のものが多い。なお久代には大きさ数 mm から数 cm までの自形結晶をなす淡褐色ないし淡緑色のカイバンザクロ石を産し、この鉱物も数パーセントの水を含み、また無水物とするには SiO_2 がやや不足しておりこれも定義によってはハイドログロッシュラーと呼ぶべきであろうが、ここでは SiO_2 の $1/3$ 程度が置換されたもののみをハイドログロッシュラーとして述べた。

久代産ハイドログロッシュラーの D. T. A. 曲線および T. G. A. 曲線を第1図に示した。100°C 前後に低い吸熱、700°C 付近になだらかな吸熱、900°C 付近に著しい発熱がある。700°C 付近の吸熱は SiO_2 を置換していた H_2O の蒸発であることが T. G. A. 曲線から知られ、この脱水は 150°C 付近においてもすでに起っている。T. G. A. の装置の関係で 100°C~300°C の脱水

第1図 ハイドログロッシュラーの D. T. A. 曲線および T. G. A. 曲線

は図からはよくわからないので、別に恒温乾燥器により、おのおの12時間処理したものについての脱水量を測定した結果は、

処理温度(°C)	90	105	150	200	300	強熱
減量(重量%)	0.81	0.88	1.13	1.30	2.04	10.82

となった。この結果と T. G. A. 曲線とを総合して考えると脱水は 150°C 付近に始まり 600°C 前後で著しく、その後も徐々に進行することがわかる。

第4表にはハイドログロッシュラーを常圧で加熱した際の鉱物組成の変化を示した。D. T. A. 曲線の 900°C 前後の発熱がザクロ石のゲーレン石化によるものであることを示している。

第4表 ハイドログロッシュラーの加熱処理による鉱物組成変化

処理温度 (°C)	ザ ク ロ 石 ($a \text{ \AA}$)				ゲーレン石	カイチョウ石
未 処 理	+	+	+	(12.11)	—	—
600	+	+	+	(11.97)	—	—
850	+			(11.89)	+	+
950	+			(11.86)	+	+
1250	—			—	+	+

5. ゲーレン石の共生関係

平田露頭におけるスカルン鉱物の産状には花崗岩と接触した部分から

(1) ベスブ石帯	幅	1 m ~ 2 m
(2) ゲーレン石帯	幅	1 m ~ 4 m
(3) ベスブ石帯	幅	6 m ~ 15 m
(4) ケイカイ石帯	幅	2 m ~ 6 m
(5) 巨晶ホウカイ石帯	幅	30 m 以上

の帯状構造が見られ、このほかに

- (6) 輝石長石岩

が接触部、ゲーレン石帯、ベスブ石帯中に 50 cm ~ 3 m 程度の大きさをもって、一見ゼノリス状をなして不規則塊状に存在する。観察された露頭延長は約 50 m である。

スパース石を産する上野谷露頭においては産状はスパース石と密に共生してゲーレン石、スパース石帯をなしている。部分によってはスパース石を伴わないゲーレン石集合体も存在する。ゲーレン石とスパース石との共生関係は別にスパース石を記載する時に論ずることとして本稿ではスパース石以外との共生関係について述べる。

ゲーレン石帯はほとんど純粋なゲーレン石もしくはその後生鉱物であるハイドログロッシュラーよりなり、不純物としてはゲーレン石中には褐色ザクロ石、ホウカイ石、クロザクロ石などを含み、ハイドログロッシュラー中には黒色未同定鉱物が含まれている。ホウカイ石の多い部分には白色未同定鉱物が含まれている。ゲーレン石帯とベスブ石帯との境は明瞭であるが、境界付近にはしばしば両者共通の後生鉱物である自形ザクロ石、自形ベスブ石その他を生じており、これにハイドログロッシュラーが伴われていることがある。ベスブ石帯の少なくともゲーレン石帯に近い部分は、ゲーレン石生成後の温度降下により、ゲーレン石から変化したものと考えられる。化学組成からみるとゲーレン石はアルミニウムとカルシウムが多く、ベスブ石ではケイ素が多い。

Christie (1961) はオケルマン石、ゲーレン石の温度降下による分解を実験により研究しているが、その結果によれば $\text{Åk}_0 \text{Geh}_{100}$ で 600°C 前後、 $\text{Åk}_{30} \text{Geh}_{70}$ で 550°C 前後以下で分解してベスブ石、ハイドログロッシュラー集合体になるとしている。

輝石長石岩は主としてフツウキ石とチョウ石との混合で両者の比率は一定しない。また相当量のクロザクロ石、チタン石を含む。キ石は平田において

はややチタンに富み、上野谷においてはアルカリに富む。チョウ石は平田においてはカリチョウ石分に富み、上野谷においてはソウチョウ石分に富む。この岩石がゲーレン石生成に必要な温度、成分を供給した通路を示すものか、ゲーレン石生成に際して排除された成分の集合したものかは早急に決定しえないが、アルカリ、チタン、鉄、マグネシウムに富んでおり、固結の末期生成物として数種のフッ石類を含んでいる。

ハイドログロッシュラーの大部分がゲーレン石から変ったものであることは、ゲーレン石帯の周辺部に近い所に多いこと、ゲーレン石中に多数の細脈をなすこと、ゲーレン石の自形結晶の形を残したまま一部または全部がハイドログロッシュラーに変化した所から見られることから明らかであろう。化学組成からみるとケイ素、アルミニウム、鉄、マグネシウムは等しく、水はハイドログロッシュラーに多く、カルシウムはゲーレン石に多い。

ゲーレン石帯とベスプ石帯との境界付近のハイドログロッシュラーの産状は両帯より遅れて生成され、ベスプ石帯に自形ザクロ石、自形ベスプ石が産出するのとだいたい時期を同じくするようである。

ハイドログロッシュラーの含水量と生成温度との関係は Yoder (1950), Carlson (1956), Kennedy (1960) などによって研究されているが、Carlson (1956) によれば Si の $1/3$ が H に置換された形は $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ であり、Kennedy (1960) ではその形は 500°C よりやや高いとしている。筆者等の実験は 1 気圧であるが、久代産ハイドログロッシュラーは $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ で相当量の水を失う。

Si を置換した H の量による温度の指定には必然的に水蒸気圧が問題になり、現在確実なことは何も言えないが、ゲーレン石生成後の温度降下によりまずゲーレン石の周辺部はベスプ石帯に変化し、さらに温度が低下し 500°C 前後以下でハイドログロッシュラーが生成したものと考えられる。(1970年 7月22日受理)

文 献

- 1) Aubry, A., Dusausoy, Y., Laffaille, A. et Protas, J.: Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., **92**, 126-133 (1969)
- 2) Carlson, E. T.: Jour. Research NBS, **56**, 327-335 (1956)
- 3) Christie, O. H. J.: Norsk Geol. Tidsskr., **41**, 255-269 (1961)
- 4) ———: Norsk Geol. Tidsskr., **42**, 1-29 (1962)

- 5) Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. : *Rock-Forming Minerals*, **1**, 77-112 and 236-255 (1964)
- 6) Ervin, G. and Osborn, E. F. : *Am. Mineral.*, **34**, 717-722 (1949)
- 7) Neuvonen, K. J. : *Bull. Comm. Géol. Finlande*, **158**, 1-50 (1952)
- 8) Pistorius, C. W. F. T. and Kennedy, G. C. : *Am. Jour. Sci.*, **258**, 247-257 (1960)
- 9) 高畠ほか : 昭和42年度広域調査報告書 成羽川地域, 通産省, 12-13 (1969)
- 10) Yoder, H. S. : *Jour. Geol.*, **58**, 221-253 (1950)