鉱 物 学 雑 誌

---

10 巻

4 号

1971 年 9 月

論 説

栃木県大谷産のミラビル石について*

Mirabilite from Oya, Tochigi Prefecture

神 山 宣 彦 (Norihiko Kohyama)**

下 田 右 (Susumu Shimoda)**

1. 緒 言

ナトリウムの含水硫酸塩鉱物である ミラビル石 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) は、従来塩湖からの沈殿物として石膏、岩塩などを伴って産する場合 (米国ユタ州グレートソルトレーク) と、温泉沈殿物として産する場合 (チェコ, カールスバッド) などが報告されている。¹⁾

日本では福岡県大谷炭坑から温泉沈殿物として産するという報告がある²⁾。

最近著者らは、栃木県宇都宮市の北西数 km の大谷町付近に広く分布する大谷石と呼ばれる新第三紀緑色凝灰岩の表面に ミラビル石が産することを発見した。

ミラビル石は、① 大谷石表面に霜柱のように 1~4 cm 位の白色美しい針

---

* 鉱物学会昭和 43 年度年会で講演 (1968 年 6 月)

** 東京教育大学理学部地質学鉱物学教室

状結晶として産するものと、②俗に“みそ”と呼ばれる包有物が雨水などに洗われて欠落した後の穴に、石膏を伴って産するものがある。①②のいずれも大谷石の割れ目や地面近くの、水が流れ落ちたり浸み出し易い場所に目立って発達している。

ミラビル石に伴う石膏は、“みそ”自身の中に針状結晶の形で脈状に少量産することもある。以下はミラビル石の鉱物学的性質について報告する。

2. 実験結果および討論

2-1. 試料

試料は、大谷観音脇の壁とその北方 500 m の石切場の壁から針状結晶として見い出されるミラビル石のうち後者のものを使用した。野外で採取の際、針状結晶が脱水乾燥しないように注意するため、試料をすぐビンに密封し余り温めないようにした。それを迅速(採取後数時間)に、X線分析、示差熱分析、および化学分析の試料として実験に供した。

2-2. X線粉末回折分析

理化学電機製 X線粉末回折装置によって測定した。その結果を ASTM ファイル (11-647) による $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ のデータと伴に第 1 表に示した。両者は良い一致を示している。しかしミラビル石は、湿度に敏感で結晶水含量が変わりやすい。そのため X線分析には、針状結晶をそのまま使用した。このため回折強度の測定結果には、配向効果の影響が大きいと考えられる。第 2 表に加熱処理後の X線分析結果を示した。100°C に加熱したものは、無水塩 (Na_2SO_4) のテナルダイト (ASTM4-0631) と一致し、さらに 300°C 加熱で無水塩の中の Form III (ASTM8-34) といわれる型に移行する。これらの回折パターンを第 1 図に示した。

2-3. 化学分析

試料の化学分析結果を第 3 表に示した。比較のためにルーマニア産³⁾ の化学成分を一緒に示した。大谷の試料の化学分析結果は、約 9.5 水塩に相当する H_2O を持っている。なお同一地域で夏季に採取した試料の分析値では、7~8 水塩くらいのものもある。

2-4. 示差熱分析

示差熱分析の結果を第 2 図に示した。33°C 付近、110°C 付近、および

第1表 ミラビル石のX線粉末回折線表 (Cu K α)

ASTM 11-647			Oya		ASTM 11-647			Oya	
<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	I	<i>d</i> (Å)	I	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	I	<i>d</i> (Å)	I
011	7.55	1	7.69	3	204	2.847	20	2.860	14
11 $\bar{1}$	7.11	3			403				
200	6.11	17	6.18	8	231	2.801	30	2.795	90
002	5.49	100	5.54	75	132				
21 $\bar{1}$	5.32	25	5.37	13	004	2.743	13	2.753	13
202	4.88	20	4.95	13				2.720	7
			4.82	30	413	2.706	7	2.704	8
120	4.77	45	4.69	60	331	2.687	11	2.657	30
201					040	2.592	3	2.581	8
					133	2.569	13		
211	4.32	20	4.37	14	233				
220	3.95	15	3.98	10	322	2.514	35	2.527	27
31 $\bar{1}$					232				
122	3.83	40	3.86	40	511	2.485	20	2.455	20
022	3.77	9	3.80	6	114				
203	3.67	7			404	2.444	25	2.336	15
113	3.60	9	3.60	15	522	2.282	7		
202	3.58	17			124	2.265	9	2.268	9
213	3.46	9			233				
122	3.40	17	3.42	14	323	2.168	11	2.174	10
212	3.38	5			242	2.099	22	2.106	14
311	3.31	5			224				
131	3.26	60	3.276	40	415	2.071	15	2.074	10
320	3.21	75	3.218	65	531				
401					403	2.057	7	2.060	6
			3.195	36	051				
402	3.11	60	3.118	60	600	2.038	7		
313					151				
113	3.10	7			343	2.029	7	2.021	8
411	3.07	3	3.087	33					
400	3.06	3							
231	3.02	9						1.971	10
412	2.975	5						1.920	14
222	2.943	13	2.957	8				1.870	20

第2表 ミラビル石の加熱X線回折線表 (Cu K α)

normal		100°C		300°C		400°C	
$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
7.69	3						
6.18	8						
5.54	75						
5.37	13						
4.95	13						
4.82	30						
				4.74	5	4.76	6
4.69	60						
		4.67	65				
				4.47	2	4.50	3
4.37	14						
3.98	10						
				3.93	30	3.93	30
3.86	40						
		3.85	12				
3.80	6						
				3.76	29	3.77	27
3.60	15						
		3.48	20	3.49	18	3.50	25
3.42	14						
3.276	40						
3.218	65						
3.195	36						
		3.184	40				
3.118	60						
3.087	33						
		3.080	30				
2.957	8						
2.860	14						
				2.810	100	2.802	70
2.795	90						
		2.785	90				
2.753	13						

normal		100°C		300°C		400°C	
$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
2.720	7						
2.704	8						
2.657	30	2.650	40	2.632	40	2.635	30
2.581	8						
2.527	27						
2.455	20						
				2.374	15	2.378	11
2.336	15	2.331	15				
2.268	9			2.233	2	2.236	2
		2.210	5				
2.174	10						
				2.127	3	2.130	4
2.106	14						
				2.099	2	2.102	2
				2.085	3	2.088	3
2.074	10						
2.060	6			2.058	2	2.065	2
2.021	8						
1.971	10	1.966	1	1.961	12	1.963	10
1.920	14	1.920	3				
		1.894	2				
				1.881	5		
1.870	20	1.866	22			1.868	5

250°C 付近に吸熱ピークを持っている。この結果は、加藤・立木⁴⁾が芒硝について行なった研究結果に良く一致している。上記3つの吸熱ピークのうち110°C 付近の吸熱ピークは、他の2つのピークに比べて著しく大きい。このピークはミラビル石の結晶水が33°Cで脱水し、それがさらに加熱されて蒸発した時の吸熱によるものと考えられる。また250°Cの吸熱ピークは、前記のテナルダイトからNa₂SO₄ (Form III) への転移によるものと思われる。

この結果と加熱試料のX線分析の結果とを結びつけて考えると、次のような構造変化が考えられる。

第1図 ミラビルのX線粉末回折線

1. 新鮮な試料を室温でアルミ試料板を使用して測定した。
2. 1の試料をそのまま室温で長時間放置して乾燥させた後、測定した。
3. 100°C で1時間加熱。ガラス試料板を使用した。
4. 300°C で1時間加熱。ガラス試料板を使用した。

第3表 ミラビルの化学分析値

	A	B
Na ₂ O	19.20	19.19
SO ₃	24.15	24.77
H ₂ O	52.26*	56.25
Rem.	3.44	0.31
Total (%)	99.05	100.52

*: 135°C 以下

Rem.: 残査 (主に母岩)

A: 大谷産

B: ルクール・サラート (Poni, 1900)

- (i) 常温→33°C Na₂SO₄·10H₂O の存在範囲,
- (ii) 33°C→250°C Na₂SO₄ の存在範囲
- (iii) 250°C→ Na₂SO₄ (Form III) の存在,

第2図 ミラビル石の示差熱分析曲線
 昇温率: $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$

3. ミラビル石の生成について

はじめに述べたように、ミラビル石の生成場所は、大谷石内部から浸み出してくる水分に密接な関係があると考えられる。安藤、岡⁶⁾によると、大谷地区とその北部の互作地区の湧水中には、 SO_4^{--} と $\text{Na}+\text{K}$ の含有量が著しく多く湧水の主成分となっている。ミラビル石を観察、採取した地域は、大谷地区とその北部地域であり、この湧水中の SO_4^{--} と $\text{Na}+\text{K}$ の含有量が多い地域と一致している。

このことから、ミラビル石が結晶となって産する地域では、大谷石中の SO_4^{--} や $\text{Na}+\text{K}$ などの成分が、降雨などの後に溶け出して、大谷石表面に霜柱のようなミラビル石の針状結晶を生成すると考えられる。

本研究を行うに当り、終始懇切な御指導をいただいた東京教育大学須藤俊男教授に深く感謝の意を表する。また試料採取などに御助力いただいた栃木県南那須村藤田小学校の川堀哲夫氏に厚く感謝する。

(1970年10月12日受理)

文 献

- 1) Dana, *The System of Mineralogy*, 7th Edition (1951).
- 2) 岡本要八郎, 恵良弘司, 広島地学同好会報, 8, 100~106 (1937).
- 3) Poni, *Ann. Sc. Univ. Jassy*, 1, 15 (1900).
- 4) 加藤与五郎, 立木健吉, 日化, 49, 196~198 (1928)
- 5) 安藤 武, 岡 重文, 地調月報, 18, No. 1, 1~37 (1967).