宮城県土浮山モンモリロナイト鉱床の 産状と組成変化

小坂 丈予・平林 順一・岡田 清
加藤 昌宏

(東京工業大学工学部無機材料工学科, 東京都目黒区大岡山)

The occurrence and its chemical composition changes
in the Dobuyama montmorillonite deposit,
Miyagi Prefecture

Joyo Ossaka, Jun-ichi Hirabayashi, Kiyoshi Okada and
Masahiro Kato: *Faculty of Engineering, Tokyo Institute
of Technology O-okayama, Meguro-ku, Tokyo*

Abstract

Changes of chemical compositions and minerals in alteration process which seems to take place in slightly alkaline conditions under the earth surface and forms montmorillonite as an alteration product were examined. Specimens at various stages of alteration were collected from Dobuyama mine, Miyagi Prefecture considered to be formed by the hydrothermal alteration of rhyolitic pumice tuff. These specimens were investigated by the chemical analysis, X-ray diffraction, DTA, polarizing microscope, SEM and so on. It was found that primary minerals of quartz and feldspar almost disappeared and secondary minerals of montmorillonite and cristobalite crystallized by alteration. The chemical formula of this montmorillonite was determined to be $(\text{Ca}_{0.34} \text{Na}_{0.02} \text{K}_{0.01} \text{Mg}_{0.05}) (\text{Mg}_{0.84} \text{Fe}^{3+}_{0.16} \text{Fe}^{2+}_{0.09} \text{Al}_{2.89}) \text{Si}_{8.04} \text{O}_{20} (\text{OH})_4 n\text{H}_2\text{O}$ by chemical analysis. By alteration, SiO_2 , Na_2O , K_2O and TiO_2 , were leached but Al_2O_3 was a little leached. $\Sigma \text{Fe}_2\text{O}_3$, and CaO were relatively concentrated and MgO was remarkably concentrated. This high concentration of MgO suggests the addition from solution.

It was also found that montmorillonite in the upper zone of mine changed into kaolin-montmorillonite mixed layer minerals by weatherings under surface condition.

1. 緒 言

岩石の変質現象は、我々のこれまでの研究では、その原因となった環境・条件から、(1)酸性条件下での変質現象、(2)風化(中性条件)による変質、(3)地表下浅所においておこる変質現象の3つに大別され¹⁾、これまで天然での現象の観察、天然再現実験、実験室での人工実験などの数多い研究から、変質の進行にともなう化学成分の変化、鉱物相の変化がある程度あきらかにされてきた^{1,2,3)}。この中で(3)の地表下浅所においておこる変質現象は、地表下の空気との接触の少ない所で、かつアルカリ性と考えられる状況下で生ずると想像され、2次生成鉱物としてモンモリロナイトが生成することが知られている^{1,3)}。筆者らは、主としてこのような条件下での変質現象の1つと考えられる、宮城県土浮山モンモリロナイト鉱床を調査の対象として選び、岩石のモンモリロナイト化にともなう化学成分、鉱物相などの変化の過程を追跡した。さらに、生成したモンモリロナイトが地表で風化変質を受けて生成したと思われる、モンモリロナイト-カオリン不規則混合層鉱物の生成についての検討も行なったので併せてここに報告する。

2. 試料採取地の状況

宮城県土浮山粘土鉱床は、蔵王山東麓遠刈田温泉付近に位置する。鉱床付近の地図は Fig. 1 に示した。クニミネ工業の調査⁴⁾によれば、本鉱床は第三紀中新世の白沢層に相当するとされており、黒雲母流紋岩質軽石凝灰岩、火山性砂岩、両輝石安山岩熔岩及び火砕岩とこれらに貫入する斜長流紋岩が存在する。鉱床付近の地質図は Fig. 2 に示した⁴⁾。モンモリロナイトの鉱床は、この流紋岩の貫入にともなった熱水の作用により上記の軽石凝灰岩が変質を受けて生成したと考えられている⁴⁾。また鉱床の形態は不規則でいわゆる

Fig. 1. Location of Dobuyama mine, Miyagi Prefecture.

Fig. 2. Geologic map around Dobuyama mine⁴⁾.

る“塊状”の鉱床に属するものである³⁾。主な試料採取地点を Fig. 2 Fig. 3 に示した。この Fig. 3 中では右へ行くほどモンモリロナイト化が著しく、D10からD17, D24へと変質段階を追って試料を採取した。またD6, D7, D8は鉱床上部でモンモリロナイトが地

Fig. 3. Sketch maps of sampling points shown in left side and right side were viewed from south east and south west of mine, respectively.

表での風化作用を受けて生成したと考えられる試料である。この他に珪石質の脈（黒色，半透明），クリストバライトの濃集部などが認められる。

3. 実験方法

一般に岩石が変質して粘土鉱物が生成する場合には，岩石中に含まれる H_2O の量が増

Fig. 4. Diagram showing the relationship between X-ray intensity of montmorillonite and loss on ignition of all the specimens. Solid circles represent the selected specimens used for more detailed investigation.

加すると考えられる。そこで採取した試料を1ヶ月風乾した後、粉碎してその灼熱減量を求めた。この灼熱減量と採取直後に測定した粉末X線パターンのモンモリロナイトの底面反射(001)の強度とを比較し Fig. 4 に示した。これによると灼熱減量とモンモリロナイト含有量との間には、ほぼ正の直線的相関があることが認められた。この結果にもとづいて以下の実験に供する各変質段階の試料を選んだ (Fig. 4 中黒丸で示した試料)。これらの試料については、粉末X線回折、示差熱分析(マイクロDTA)、偏光顕微鏡観察、化学分析などを行ない岩石のモンモリロナイト化における化学成分、鉱物相の変化について検討した。またモンモリロナイトが風化して生成した試料についても粉末X線回折、示差熱分析、化学分析などにより検討した。

4. 実験結果

4.1 粉末X線回折

Fig. 5 に試料の粉末X線回折像を示した。D10からD24が変質の段階を追って採取した試料であり、この図では下方のものがほどモンモリロナイト化の進んだ試料である。また、今回未変質に近い凝灰岩を得ることができなかったため、原岩と同質であると思われるD27を化学成分的に原岩として取り扱うことにした。しかし、このD27も完全に新鮮ではなく、モルデナイトのピークがわずかに認められる。モンモリロナイト化を受けた試料では、長石のピークはほとんど認められず、石英のピークも非常に微小である。これに対してモンモリロナイト、クリストバライトのピークが、モンモリロナイト化の進行にともなって増大していくことが判明した。D26、D28は本鉱床の中でも最もモンモリロナイト化が進んでいると思われるが、これらではクリストバライトのピーク

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the selected specimens.

はわずかししか認められない。D17' は D17 を水ヒして $2\mu\text{m}$ 以下とした試料である。

4.2 示差熱分析

試料のマイクロ DTA 曲線を Fig. 6 に示した。測定条件は、試料量約 20 mg, 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。DTA 曲線の配列順序は粉末 X 線回折像と同様である。モンモリロナイト化を受けた試料では 100°C 付近の吸熱, $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ にかけての吸熱, 900°C 付近の吸熱とそれに続く発熱が認められる。これらのうち 100°C 付近のモンモリロナイトの層間水の脱水による吸熱ピークは、含水量の増加, X 線回折のモンモリロナイトのピークの増大に対応して増大する。これに比べ、構造水の脱水による $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の吸熱ピークはモンモリロナイト化の進んだ試料では認められるが、いずれもゆるやかなピークになっている。 900°C 付近の吸熱とそれに続いておこる発熱は、さらにモンモリロナイト化の進んだ試料で顕著である。

4.3 偏光顕微鏡観察

試料の一部を選んで作成した薄片の偏光顕微鏡写真を Fig. 7 に示した。D27 は大部分が火山ガラスでおり斑晶として石英, 長石が認められた。これに対して、モンモリロナイト化の進んだその他の試料では、火山ガラスが流理構造を残したままモンモリロナイトの集合体におきかわっていることが確認された。

4.4 化学分析

各試料の化学分析の結果を Table 1 に示した。D27 は SiO_2 77.13%, Al_2O_3 10.5%, $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 1.36% で山形県上山市産の斜長流紋岩に近い組成を示す⁶⁾。しかし、X 線回折などの結果とも対応するが、 H_2O が 4.62% と多く、化学成分的にも完全に新鮮であるとはいえない。Table 1 に示したように原岩に対してモンモリロナイト化を

Fig. 6. DTA curves of the selected specimens.

Fig. 7. Photomicrographs of the selected specimens (under cross nicols).

Table 1. Chemical analyses of selected specimens

	D27	D10	D12	D15	D17	D24	D26	D28	D17'
SiO ₂	77.13	64.30	62.71	64.03	64.63	62.33	54.66	51.21	54.93
Al ₂ O ₃	10.50	13.97	14.00	12.15	12.11	10.59	13.40	16.11	16.70
Fe ₂ O ₃	1.06	1.02	1.68	1.56	1.10	1.09	2.54	1.93	1.41
FeO	0.27	0.69	0.31	0.16	0.44	0.64	0.49	0.85	0.72
CaO	0.70	1.53	1.55	1.57	1.52	1.51	2.14	2.19	1.89
MgO	0.32	1.55	2.30	3.01	2.59	3.87	5.18	4.91	4.09
Na ₂ O	1.33	1.47	0.74	0.19	0.39	0.30	0.30	0.40	0.20
K ₂ O	3.73	2.20	1.42	0.21	0.27	0.27	0.30	0.16	0.22
MnO	0.01	0.04	0.06	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01	0.01
TiO ₂	0.27	0.20	0.17	0.17	0.16	0.16	0.22	0.17	0.22
H ₂ O ⁻	2.03	6.60	10.44	12.50	12.75	14.74	15.50	16.66	14.22
H ₂ O ⁺	2.62	5.91	5.37	4.90	4.25	4.21	5.59	5.68	5.34
Total	99.97	99.53	100.75	100.46	100.22	99.72	100.38	100.28	99.95

受けた試料では SiO₂, Na₂O, K₂O, TiO₂ が減少し, ΣFe₂O₃, CaO, MgO, H₂O は見かけ上増加している。一般にはアルカリ性条件下では Fe²⁺, Fe³⁺ とともに溶脱されにくい成分とされており, これまでの例⁹⁾に従い, 鉄は完全に残留する成分と考え原岩と同じ値とし, 他の成分を ΣFe₂O₃ に対する量比から計算しなおした。これをもとに各成分が原岩に含まれていた量からどのくらいの割合で変化したかを Fig. 8 に示した。横軸はモンモリロナイト化の順序を示し, 右へ行くほどモンモリロナイト化が進行していることを示す。この結果から, モンモリロナイト化の進行とともに SiO₂, Na₂O, K₂O, TiO₂ は減少し, Al₂O₃ はやや減少している。これにひきかえ CaO, MgO, H₂O は増加しており, 特に MgO, H₂O の増加が著しい。CaO の増加は残留傾向が強いための相対的濃縮であり, また H₂O の増加は粘土化が水和現象であるため増加したと考えられる。Mg については, 最近の岩石-海水間の反応に関する多くの研究から固相に急速に取り入れられる例が報告されており^{7,8,9,10,11)}, 残留による相対的な濃縮に加えて他からの付与も考慮しなくてはならないと思われる。

4.5 モンモリロナイトの構造式

水ヒ試料D17'の粉末X線回折像とDTA曲線をFig. 9に, 交換性陽イオンの組成とC.E.C.の測定値をTable 2に示した。化学分析値と交換性陽イオンの測定値から構造式を求めると^{5,12)}, (Na_{0.02} K_{0.01} Ca_{0.34} Mg_{0.05}) (Mg_{0.84} Fe³⁺_{0.16} Fe²⁺_{0.09} Al_{2.89}) Si_{8.04}

Fig. 8. Changes of chemical compositions of the specimens from unaltered rock calculated by assuming component of $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$ constant.

Table 2. Exchange cations and C. E. C. of montmorillonite

Exchange cations (meq/100g)							C.E.C. (meq/100g)
Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Total	
2.6	1.4	80.6	12.2			96.8	101.1

Fig. 9. X-ray diffraction pattern and DTA curve of the specimen D17' which is $<2\mu$ fraction of the specimen D17.

$O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ となり、交換性陽イオンの主なものは Ca であり、Ca 型モンモリロナイトであることがわかる。8 面体層の 2 価イオンによる置換は比較的多いが $d(060)$ は $1.50\text{\AA}$ で dioctahedral type であることを示している。4 面体層の Al による置換はまったくなく、モンモリロナイト-バイデライト系のモンモリロナイトの端成分であることがわかる。Si が 8 よりわずかに過剰になっているのは、水ヒで除き切れなかった少量のクリストバライトのためと考えられる。

またX線回折から、斜方晶系として格子定数を求めると $a=5.14\text{\AA}$, $b=8.98\text{\AA}$, $c=15.14\text{\AA}$ で、 c 軸の長さはエチレングリコール処理により $16.87\text{\AA}$ に変化する。DTA 曲線では 126°C , 645°C , 854°C に吸熱, 996°C , 1030°C に発熱ピークが認められる。 854°C の吸熱と次の発熱までの間には温度差があり、これは Grim & Kulbicki¹³⁾ の Cheto type モンモリロナイトの特徴を示す。高温の生成相は「高温型石英」($900^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$)、スピネル、クリストバライト、オルソフェロシライト、キルコアナイト(?)で、このうち「高温型石英」は室温まで冷却しても高温型石英に近い格子定数を示すものである¹⁴⁾。このよう

Fig. 10. X-ray diffraction patterns and DTA curves of weathered montmorillonite specimens.

Table 3. Chemical compositions of weathered montmorillonites

	D28	D7	D6	D8
SiO ₂	51.21	61.10	54.00	49.67
Al ₂ O ₃	16.11	16.06	21.27	24.88
Fe ₂ O ₃	1.93	1.48	2.36	2.22
FeO	0.85	0.48	0.26	0.09
CaO	2.19	1.44	1.19	1.08
MgO	4.91	2.00	2.07	2.60
Na ₂ O	0.40	0.48	0.34	0.24
K ₂ O	0.16	1.28	0.57	0.17
MnO	0.01	0.04	0.06	0.02
TiO ₂	0.17	0.24	0.29	0.33
H ₂ O ⁻	16.66	7.74	9.41	9.63
H ₂ O ⁺	5.68	7.15	8.30	9.63
Total	100.28	99.51	100.12	100.12

な性質を示すものに Li を含む系で silica-O¹⁵), Mg を含む系で μ -cordierite¹⁶⁾ などが報告されているので、この「高温型石英」もこれらに類似したものであろうと推定される。この「高温型石英」の生成や構造式から本鉱床のモンモリロナイトは, Cheto type のモンモリロナイトに近い性質を示すことが判明した。

4.6 モンモリロナイトの風化生成物について

本鉱床の最上部ではモンモリロナイトが地表での風化作用を受けていると思われる部分が見られた。さらにこの地表風化は露天掘りのため促進されたものと考えられる。そこで採取した試料の粉末 X 線回折像, DTA 曲線を Fig. 10 に, 化学分析値を Table 3 に示した。X 線回折によれば, いずれの試料も *hk* 反射に比べて底面反射が弱く, モンモリロナイト-カオリン不規則混合層鉱物を含むと考えられる。また DTA 曲線でも 500°C 付近の吸熱と, 900°C 付近の発熱ピークが認められ, カオリン層の存在を示している。化学分析の結果では, モンモリロナイト化の著しい D28 に比べて風化生成物である D6, D7, D8 は, Al₂O₃, H₂O⁺ が増加し, CaO, MgO, FeO が減少している。これらの結果は, モンモリロナイト化の化学成分の変化とは異なり, 風化変質現象による変化を示している。

5. 考 察

酸性, 中性, アルカリ性の各条件下での変質における成分変化を示す 1 つの方法として, これまで小坂ら¹⁷⁾が用いてきた SiO₂-Al₂O₃-ΣFe₂O₃ 三成分図を Fig. 11 に示した。

Fig. 11. The alteration process under the following conditions¹⁾.
I: strongly acidic, IIa: weakly acidic, IIb: neutral,
III: alkaline.

Fig. 12. (a) Changes of chemical compositions by alteration process (—) and weathering process of montmorillonite (.....).

Fig. 12. (b) Changes of chemical compositions by alteration under alkaline condition (▲▼) and alteration forming montmorillonite (○●) reported by others..

この図によると酸性条件下では I の方向，弱酸性条件下では IIa の方向，中性条件下では IIb の方向，アルカリ性条件下では III の方向への成分変化を示す。今回の結果は SiO_2 ， Al_2O_3 に対して $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$ が少なく，成分変化の傾向が明確に示せなかった。そこでアルカリ性の条件下では Fe と類似の行動をとると考えられる Mg を Fe に加えた三成分図に結果をプロットし Fig. 12(a) に示した。また比較のため地表下浅所，アルカリ性条件下の例として箱根早雲山¹⁾，焼岳³⁾を，またモンモリロナイト化の例として若林ら¹⁷⁾の新潟県津川地方における成分変化を Fig. 12(b) に示した。どちらの例でも SiO_2 が減少し $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ が増加する傾向を示している。今回の結果もこれらの例と同様の成分変化を示していることが判明した (Fig. 12(a) に黒丸と実線の矢印で示した)。これに対してモンモリロナイトの風化生成物と考えられる試料 (Fig. 12(a) に白丸で示した) は，モンモリロナイト化の著しい試料の組成から中性条件下での Al_2O_3 の増加を示す成分変化の方向にプロットされる。この結果から，地表下浅所におけるアルカリ性条件下で生成したモンモリロナイトが，地表での風化作用を受けてモンモリロナイトーカオリン不規則混合層鉱物へと変化する過程が推定される。Fig. 12(c) には，これらの他に本鉱床中で，モルデナイトを含む試料 (D29 : △印で示した)，珪化帯 (D4 : □印で示した)，クリストバライトの濃集

Fig. 12. (c) Chemical compositions of the specimens rich in cristobalite (D4: □, D15A: ■) and that in mordenite (D29: △).

Fig. 13. Scanning electron micrograph of the specimen which is rich in cristobalite.

部 (D15A: ■印で示した) 等のデータを示した。D4, D15Aとも原岩より SiO_2 が増加しているが, D15Aの場合はD15と同じ地点で採取した試料で, これと同様にクリストバライトの濃集している試料はD17, D24の採取地点でも見られ, これらが酸性条件での変質作用を受けたとは考えにくい。D15Aの走査型電子顕微鏡写真を Fig. 13 に示したが, 溶解析出反応により生成したと思われる球状の粒子が大部分を占めていることが認められる。このことから, これらの試料はモンモリロナイトが生成する際に過剰となり溶解した SiO_2 成分が再びクリストバライトとして晶出したと考えられる。

したがって本鉱床では、原岩(軽石凝灰岩)→モンモリロナイト+過剰のシリカ(→クリストバライトとして晶出)という過程が考えられ、さらにモンモリロナイト化が著しいD26, D28では SiO_2 の溶脱が進み、モンモリロナイトが大部分を占めるようになったと考えられる。

6. ま と め

本鉱床のモンモリロナイト化における各成分の変化をまとめると、鉱物的には、石英、長石などは非晶質となり、また火山ガラスにおきかわってモンモリロナイトの集合体が生じ、クリストバライトも生成する。化学成分的には SiO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 が減少し、また Al_2O_3 がやや減少する。これとは逆に $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$, CaO , MgO , H_2O は増加する。減少する各成分はアルカリ性条件下ではいずれも溶脱されやすい成分であり、これに対して $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$, CaO , MgO はこの条件では最も溶脱されにくく、残留し相対的に増加すると考えられる。しかし MgO に関しては、他からの付与を考える必要があろう。また H_2O は粘土化が水和現象であるために増加する。今回の結果から、各元素を溶脱されにくい順序に配列すると次のようになる。

$\text{Mg} \gg \text{Ca}$, $\text{Fe} \geq \text{Al} \gg \text{Si}$, $\text{Ti} > \text{Na}$, K

また本鉱床のモンモリロナイトは、モンモリロナイトーバイデライト系のモンモリロナイト端成分に近いもので、交換性陽イオンの主なものは Ca であることが判明した。

謝辞 本研究をまとめるにあたり、現地での試料採取ならびに資料の入手にいろいろと便宜をはかっていただいた、鈴木啓三氏、沢田武夫氏、三浦清三郎氏をはじめとするクニミネ工業の皆様へ深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 小坂丈予 (1968) 地熱, 17, 9, 65.
- 2) 中川善兵衛, 小坂丈予, 浦部和順, 山田久夫 (1972) 岩鉱, 67, 9, 283.
- 3) 小坂丈予, 小沢竹二郎 (1963) 火山第2集, 11, 1, 17.
- 4) クニミネ工業, 土浮山ベントナイト鉱床
- 5) 武司秀夫, 宇野泰章 (1979) 鉱物雑, 14, 特別号, 70.
- 6) 柴田秀賢 (1968) 日本岩石誌, 101, 朝倉書店
- 7) 白木亮司, 酒井 均, 木島宣明, 田崎和江 (1978) 地球化学会講演要旨, 191.
- 8) 遠藤三紀也, 酒井 均, 木島宣明 (1979) 地球化学会講演要旨, 155.
- 9) Bischoff, J. L. and Dickson F. W. (1975) Earth Planet Sci Lett. 25, 385.
- 10) Seyfried, Jr, W. E. and Bischoff J. L. (1979) Geochim. Cosmochim. Acta., 43, 1937.
- 11) Mottl, M. J. and Holland H. D. (1978) Geochim. Cosmochim. Acta., 42, 1103.

- 12) 須藤俊男 (1974) 粘土鉱物学, 80, 岩波書店.
- 13) Grim, R. E. and Kulbicki G. (1961) Amer. Miner., **46**, 1329.
- 14) 宇野泰章, 武司秀夫 (1979) 風化作用と層状ケイ酸塩鉱物の生成 第1回討論会発表論文集, 87.
- 15) Roy R. (1959) Zeit. Kristal., **111**, 185.
- 16) Karkhanavala, M. D. and Hummel F. A. (1953) Jour. Amer. Ceram. Soc., **36**, 389.
- 17) 若林茂敬, 滝沢洋雄, 田中重明, 伊藤信男, 金原啓司, 吉村尚久, 二瓶文雄, 杉山 明, 萩原 茂 (1976) 新潟大地鉱研究報告第4号, p245.
(1980. 11. 19 受理)