蠟石中のカオリン鉱物について*

Kaolin Minerals in “Roseki”

武 司 秀 夫** (Hideo Takeshi)

1. 緒 言

本邦には多数の蠟石鉱床があり、耐火物原料、クレー原料として大いに利用されている。従って、蠟石鉱床の調査研究は極めて数多く発表されている。しかしながら、蠟石自体の鉱物学的研究は比較的少い。特に、蠟石中のカオリン鉱物については、吉木文平¹⁾が主として光学的方法並びに熱的方法により、勝光山蠟石中にディッカイトの存在することを明かにし、またその後、筆者は岩井津一等²⁾と長野県北部蠟石鉱床中にディッカイト及びナクライトの存在を報告し、またディッカイト及びナクライトの共生する場合のあることを認めた。

一方、岩生周一等は各地の蠟石鉱床について研究し、蠟石鉱石の産状について、明瞭な累帯配列のあることを指摘している。例えば山口県名振鉱山³⁾においては、鉱床の中心部より外側に向って、次のような累帯配列のあることを報告している。

良質部→ケイ質部→鉄質部(黒磐)→母岩 また長野県金倉鉱山⁴⁾においては鉱床の中心部より外側に向って、次のような累帯配列がある。すなわち、

蠟石鉱床→ケイ化帯(鉄に富む)または硫化青蠟帯→母岩(アンゼン岩)さらに、長崎県五島鉱山⁵⁾においては、鉱床の中心部より外側へ向って、次のような累帯配列が見られる。

水車跡鉱床：ダイアスあるいは特殊ダイアス→特蠟・上蠟→ルツボ→クレー用蠟石→弱変質帯

横道鉱床：ダイアス→ルツボ→(クレー用蠟石)→微弱変質帯

以上のうち、五島鉱山の場合においては、浜地忠男⁶⁾が各鉱石について、その鉱物組成について検討しているが、要するに蠟石鉱床の中心部より外側に向って、次のような鉱物組成になっている。

* 1957年5月日本鉱物学会年会で発表。

** 広島大学教養部、現在は地質調査所鉱床部。

(中心部)

(外側)

ダイアスポア→パイロフィライト→セキエイ

つまり、鉍体の中心部はほとんどダイアスポア（コランダム等を含む）のみよりなる鉍石があり、ごく少量のパイロフィライトが含まれるのみであり、外側に向うに従って段々とパイロフィライトの量が多くなり、ついにはダイアスポアは無く、パイロフィライトのみよりなる鉍石となり、さらに外側に向って段々とセキエイの量が増大し、ケイ化帯、母岩と移化するものである。

ところで、蠟石の最も主要な構成鉍物としては、ダイアスポア、パイロフィライトの外にカオリン鉍物は、同じ化学成分 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を持ち、結晶構造の異なる4種の同質異像、→ナクライト、ディッカイト、カオリナイト、メタハロイサイト（あるいは脱水ハロイサイト）が知られており、さらに G. W. Brindley⁷⁾ により、カオリナイトに類似しているが、やや構造の異なる“Fire clay”と呼ばれる別種のカオリン鉍物が発見された。従って、もし蠟石鉍床において鉍石の累帯配列があるとすれば、カオリン鉍物の分布する範囲は鉍床のどの部分であるか、またカオリン鉍物の中、どの種類の鉍物が蠟石中に、どのような範囲に存在するか、つまり、蠟石鉍床中のカオリン鉍物の累帯配列はどのようなものであるかを研究し、また同種のカオリン鉍物においても、蠟石鉍床中の位置により、結晶度に変化があるか否かを調査し、さらにその成因についても考察した。

さらにこれに附随して、金倉鉍山産蠟石中硫化青蠟帯の鉍石は他鉍山産蠟石に比較して、風化作用が甚しい。その原因について、鉍物組成の観点より究明を試みた。

2. 試料及び実験方法

以上述べた点を明かにするため、各地の蠟石鉍床を調査し、多数のカオリン鉍物を採集し、（一部の試料は他の人々より贈与された。）これらの試料を鉍物顕微鏡により観察して、主要な共生鉍物を決定し、その共生鉍物とカオリン鉍物との量比を決め、ついでカオリン鉍物を出来るだけ純粋に取り出しX線廻折計数装置を使用して廻折像を測定し、カオリン鉍物の中のいずれの鉍物種に相当するかを決定した。さらに各鉍物種について、その廻折像の profile からその各鉍物種中の結晶度を相対的に決定した。また一部の試料については、光学顕微鏡写真、電子顕微鏡写真を撮影し、あはいは示差熱分析を行った。

この研究において、調査研究した蠟石鉱床は次のとおりである。

1. 長野県下高井郡平穂村金倉	金倉鉱山
2. 長野県下高井郡仁礼村米子	米子鉱山
3. 兵庫県神崎郡栗賀村	福山鉱山
4. 兵庫県城崎郡清滝村	品川三方鉱山
5. 広島県庄原市市川北町	品川勝光山鉱業所
6. " " "	K.K 勝光山鉱業所
7. " " "	三金勝光山鉱業所
8. 山口県佐波郡柚野村	滑蠟石鉱床
9. " " "	鬼ヶ高地蠟石鉱床
10. " 阿武郡徳佐村	坪之内蠟石鉱床

3. ディッカイトについて

ディッカイトについては、前記吉木文平により、勝光山蠟石中に存在することが報告されているが、筆者は金倉鉱山、福山鉱山、勝光山蠟石鉱床にディッカイトの存在することを認め、それらの共生鉱物及び産状と結晶度の関係を明かにした。従来の見解では、ディッカイトの中には結晶度の変化は余り認められていないが、筆者の研究の結果ディッカイトの中にも明瞭な結晶度の変化が見られ、結晶度の変化は共生鉱物及び産状と密接な関係のあることが明かになった。

研究に使用した試料は次のとおりで、福山鉱山のものを除きすべて筆者が原地で採集したものである。福山鉱山のものは倉田貢氏より贈与された。

ディッカイト No. 1 (金倉鉱山産)

時代の明らかでないアンザン岩質熔岩、同ギョウカイ岩等の累層を母岩とし、主として熔岩中に胚胎した塊状交代鉱床の中心部にある。主としてダイアスポアよりなる鉱石があるが、そのダイアスポア鉱には直径10mm以下の小さな空隙が多数あり、その空隙を充填して白色、真珠光沢の粉末状鉱物がある。顕微鏡下に観察すると、(図版I写真1参照)大きき0.4mm以下のダイアスポアの粒状結晶があり、その中に数mm程度の空隙があり、その中に50 μ 以下のカオリン鉱物が集合しているのが見られる。

ディッカイト No. 2 (勝光山、三金興業長野山鉱床産)

やや青味を帯びた透明度の大きいディッカイトのみの部分と白色不透明のディッカイトとダイアスポアよりなる部分とがある。顕微鏡下ではディッカイト

の最大 30μ 程度の小結晶が石基（淡青色透明部）を形成し、その中にダイアスポアの最大 1mm 程度の小結晶が不規則な形をして集っている（白色部）。

ディッカイト No. 3（福山鉱山産）

ディッカイト No. 2 と類似するもので、やや青味を帯びた透明度の大きいディッカイトのみの部分と、白色透明のディッカイトとダイアスポアよりなる部分とがある。顕微鏡下では（図版 1 写真 2 参照）、 20μ 以下のディッカイトの結晶が石基をなし、その中にダイアスポアの corrode された結晶が大体球状に近い形で斑晶状にある。大きさは $0.2\sim 0.5\text{mm}$ 程度である。

ディッカイト No. 4（株式会社勝光山鉱業所、新坑産）

ディッカイト No. 5（株式会社勝光山鉱業所、西 5 号産）

パイロフィライト鉱体中、あるいはパイロフィライト鉱体とミョウバン石帯の接触部にある巾 1m 以下の脉状ないしレンズ状カオリン鉱体で、緻密塊状で肉眼的にはもちろんカオリンの結晶は認められない。

No. 4 は No. 5 に較べてやや透明度が大きい。顕微鏡下では（図版 III 写真 5 参照）、最大 20μ 普通 5μ 程度のカオリンよりなる。No. 5 は No. 4 よりもややカオリンの結晶は大きい。

これらの試料の中、ディッカイト No. 3 以外は、X線廻折計数装置を使用してX線廻折像を作った結果は第 1 表のとおりである。結局、ディッカイト No. 1 のようにダイアスポア鉱中に少量あるディッカイトは最も結晶が大きく、X線廻折像は最も鮮明で最も結晶度の高いディッカイトである。

第 1 表 ディッカイトのX線粉末廻折線

No.	No. 1 (金倉)		No. 2 (勝光山)		No. 4 (勝光山)		No. 5 (勝光山)	
	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
1	7.17	100	7.16	100	7.2	100	7.13	85
2	4.43	35	4.40	25	4.43	30	4.38	35
3	4.34	30	4.34	25	4.35	30	4.34	30
4	4.25	15	4.25	5	4.25	7	4.25	3
5	4.12	45	4.10	25	4.12	17	4.11	15
6	3.95	10	3.96	5	3.96	3		
7	3.78	30	3.73	25	3.79	5	3.78	8
8	3.571	80	3.571	100	3.77	100	3.593	75
9	3.411	10	3.421	10	3.44	3	3.425	10

10	3.251	4						
11	3.073	4	3.099	5	3.090	1		
12	2.927	5	2.935	4				
13	2.789	5	2.782	5				
14	2.550	20	2.555	10	2.563	25	2.553	20
15	2.498	30	2.502	20	2.509	30	2.498	25
16	2.378	15	2.380	15	2.387	10	2.376	10
17	2.313	50	2.319	50	2.324	40	2.318	40
18	2.207	7	2.402	5	2.208	3	2.202	5
19	1.967	15	1.970	20	1.979	10	1.973	10
20	1.892	2	1.893	2			1.892	3
21	1.861	3	1.859	5	1.858	1	1.854	3
22	1.787	5	1.787	10	1.790	5	1.788	5
23	1.643	15	1.647	20	1.648	15	1.648	15
24	1.553	8	1.553	10	1.558	2	1.556	4
25	1.483	10	1.484	10	1.487	10	1.483	15
26			1.454	2	1.457	1	1.454	2
27	1.427	2	1.429	4				
28	1.389	2	1.390	2				
29	1.398	2	1.371	1				
30	1.314	8	1.316	15	1.319	5	1.316	4

ディッカイト No. 2, No. 3 は大体同様でダイアスポアに較べてディッカイトの量が多くなるが、これらの X 線廻折像は No. 1 に比較するとやや幅広くなり、No. 1 に次いで結晶度の高いものである。

ディッカイト No. 4, No. 5 は大体同様でダイアスポアは全然見られず、パイロフィライト中に脈状ないしレンズ状にあるもので、X 線廻折像は最も diffuse し、結晶度は最も低いものである。

要するに No. 1 から No. 5 に行くに従って、(00 $\bar{1}$) は一般に鮮明であるが (hkl) は段々と diffuse し、No. 4, No. 5 になると消失してしまうものも多い。

(020) は No. 1 のものでは two-dimensional tailed band は認められないが、No. 2 ではややいじりしくなり、No. 4, No. 5 においては最もいじりしい (第 1 図参照)。

4. ディッカイトとナクライトの共生について

蠟石鉱床において、ディッカイト及びナクライトの二種のカオリン鉱物の

第 1 図 ディッカイトの (020) 廻折線

(上) ディッカイト No. 1 (金倉) (下) ディッカイト No. 1 (勝光山)

共生することは、すでに報告したが、その後広島県勝光山蠟石及び兵庫県城崎郡清滝村品川三方蠟石を試験した結果、同様にディッカイト及びナクライトの共生する場合のあることを認め、ディッカイト及びナクライトの共生することは、かなり普通的であることが明らかになった。従来外国において、ナクライトとして発表されたデータにも、詳細に検討するとディッカイトの存在が明瞭に認められ、従来のナクライトのデータは検討し直す必要がある。その点において、米子鉱山産のナクライトはまず純粹であり、本邦における唯一のナクライトのデータを提供するものである (第 2 表参照)。

この場合に使用した試料は次のとおりである。ディッカイト及びナクライト (図版 II, 写真 3, 図版 III, 写真 6 参照) の標準試料としては、すでに発表したものをを用い、その X 線廻折像は、X 線廻折計数装置を用いて、更に詳しく検討した。ディッカイト及びナクライトの共生する試料は、次のとおりである。

ディッカイト+ナクライト No. 1

(株式会社勝光山鉱業所西 6 号鉱床産)

第2表 ナクライトのX線粉末廻折線

No.	Nacrite(米子)		Dickite+Nacrite(三方)		No.	Nacrite(米子)		Dickite+Nacrite(三方)	
	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I		$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
1	7.21	100	7.19	100	24	1.936	10		
2			4.41	25	25	1.917	10		
3	4.38	60	4.36	25	26	1.897	8		
4	4.14	55	4.15	25	27			1.851	1
5	3.95	15	3.95	8	28	1.838	2		
6			3.77	8	29	1.814	3		
7	3.59	100	3.58	100	30	1.794	10	1.787	8
8	3.48	25			31	1.769	3		
9	3.42	25	3.42	15	32	1.749	1		
10	3.115	10	3.128	2	33	1.734	5		
11	3.062	20	3.053	7	34	1.678	7		
12	2.927	5	2.928	3	35			1.645	10
13			2.793	1	36	1.617	5		
14	2.567	9	2.551	10	37	1.586	2		
15	2.430	50	2.418	15	38			1.552	5
16	2.303	40	2.373	25	39	1.483	35	1.485	15
17			2.324	25	40	1.472	10		
18	2.318	5			41	1.459	13	1.456	3
19	2.276	5			42	1.367	5		
20	2.247	3			43	1.356	5		
21	2.088	8			44			1.429	1
22	2.070	8			45			1.314	7
23			1.965	15					

1 mm 程度の結晶面の見られるダイアスポアの集合する白色の鉱石に、部分的に淡青色のカオリンの集まる部分がある。もちろん結晶形は認められない。顕微鏡下では 80μ 以下の巨大なカオリン結晶があり、へき開が明瞭に観察されこれが石基をなし、その中に $0.3\sim 0.5\text{mm}$ 程度のダイアスポアの粒状結晶が多量にある。

ディッカイト+ナクライト No. 2(兵庫県城崎郡清滝村品川三方産蠟石鉱床産)

赤褐色の素地の中に、不規則に乳白色のやゝ透明のカオリンの集合が認められる。顕微鏡下では、赤褐色部は大部分等方性に見え、赤褐色のカッテツ鉱様鉱物が多数に散点し、その中に部分的に大きさ最大 30μ 程度のカオリン

鉍物が集合する部分がある（乳白色透明部）。

X線廻折のデータは三方のものは、X線廻折計数装置を用い、勝光山のものは、通常のX線粉末写真を撮影した。X線廻折像によれば、三方のものはナクライトに較べてディッカイトの方が多量にある。

5. カオリナイト及び“Fire clay”について

Brindley⁷⁾によれば、カオリナイト(三斜晶系)の外に、カオリナイトに類似しているが、それとは明らかに異なる別種のカオリン鉍物として“Fire clay”の存在することが報告されているが、典型的なカオリナイトと“Fire clay”のX線廻折像の相違は、次の点にあるとされている。

すなわち、典型的なカオリナイトにおいては (111) ($d=4.17\text{kX}$) と $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ($d=4.12\text{kX}$) の近接した二重線が認められ、X線写真のこの範囲におけるバックグラウンドは極めてきれいで two-dimensional tailed band は認められない。結晶度が段々と低くなって、“Fire clay”の方に向うに従って、この二重線の分解は悪くなり、弱いけれども充分認めうる two-dimensional tailed band が認められ、遂には (020) と (110) との分離は出来なくなり、two-dimensional tailed band は低角の方では鮮明で、低角の方向に漸次に弱くなる。またカオリナイトにおいては 2.55kX , 2.52kX , 2.49kX と 2.37kX , 2.33kX , 2.28kX との三つの線よりなる二つの明瞭な群があるのに対して、“Fire clay”の方では二つの三重線群は無く、その代りに二組の対、 $(2.56\text{kX}, 2.50\text{kX})$ と $(2.38\text{kX}, 2.33\text{kX})$ が認められる。一方、本邦における蠟石鉍床においては、カオリナイト及び“Fire clay”の存在が鉍物学的に認められた例は無く、ただ従来はディッカイトとナクライトの存在が認められているに過ぎない。

筆者は、本邦産蠟石について詳しく検討した結果多くの蠟石鉍床においてカオリナイト及び“Fire clay”の存在を確認することが出来た。またカオリナイト(第2図参照)の中には、 $(11\bar{1})$ ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 等の (020) ($d=4.46\text{kX}$) から (002) ($d=3.57\text{kX}$) に到る範囲の反射は段々と弱くなり、ついには消失してしまいながら、しかも 2.55kX , 2.52kX , 2.49kX と 2.37kX , 2.33kX , 2.28kX の二つの三重線群の完全に認められるものがあることが明らかになり、従来考えられていたように、カオリナイトの結晶度の低いものが“Fire clay”であるということではなく、カオリナイトには Brindley のいわゆる“good Kaolinite”から極めて結晶度の低いものまで連続的にあり、“Fire

第2図 カオリナイトの廻折線

(上) 勝光山 (品川水無) 産 (下) 三方 産

clay” はカオリナイトとは完全に別種のカオリン鉱物であって、しかもカオリナイトの結晶度の低いものに較べると、むしろ結晶度は高いものに属するものであることが明らかになった。

さらに“Fire clay” は結晶度の低いディッカイトとその廻折像において、極めて類似してくることを確めた。

研究に使用した試料は次のとおりである。

カオリナイト No. 1 (五島鉱山産)

五島鉱山西谷鉱床中切鉱より採集した試料で、カコウハン岩中のレンズ状蠟石鉱床中にあるダイアスポア鉱中に、巾数 mm 以下普通 1mm 程度の多くの空隙があり、その空隙を充填した粉末状カオリン鉱物で、顕微鏡下 (図版 II, 写真4, 図版 IV, 写真7, 参照) では長さ 0.1mm, 巾 0.01~0.04mm 程度のダイアスポアの柱状結晶の集合よりなり、その中に長さ 0.7mm, 巾 0.4 mm 程度の小さな空隙があり、その空隙を大きさ 10μ 以下のカオリナイトで充填している。

カオリナイト No. 2 (鬼ヶ高地産)

山口県佐波郡滑地区蠟石鉱中、鬼ヶ高地より採集された試料で、白色、透明度の大きいカオリンの部分の中に、やや褐色を呈するパイロフィライトの集る部分がある。顕微鏡下では、白色透明な部分は大きさ数 μ 程度のカオリナイトの集合で、やや褐色の部分は大きさ約 0.01mm 程度のパイロフィライト

トが集まっている。

カオリナイト No. 3. (品川勝光山水無鉍床産)

やや赤味を帯びたミョウバン石とセキエイよりなる岩石中に巾 1mm 程度の白色、軟質のカオリナイトよりなる小脈が走る。顕微鏡下では 0.1mm 以下のセキエイと 0.1mm 以下のミョウバン石よりなり、その中を巾 0.2mm 程度のカオリナイト脈が走る。カオリナイトの結晶の大きさは 5μ 以下と思われる。

カオリナイト No. 4 (三方蠟石鉍床産)

兵庫県品川三方蠟石鉍床より採集された試料で、乳白色、不透明でやや硬い。顕微鏡下では大きさ 1μ 程度の極く僅か複屈折が見られるカオリン鉍物の集合で、その中に、セキエイの大きさ 0.02~0.03mm 程度の粒が散点する。

“Fire clay” No. 1 (山口県滑地区産)

白色、軟質で蠟感の強いカオリンのみよりなる部分と、その中に、一部ダイアスポアの集合する部分がある。カオリンの部分は、非常に小さな 10μ 以下の結晶 (図版IV, 写真8参照) よりなり、その中に一部、形の不規則なダイアスポアの小結晶 (最大 0.04mm 程度) が集合している部分がある。

“Fire clay” No. 2 (山口県坪之内産)

不透明で、やや褐色に見える部分と、やや白色不透明な部分があるが、両者共ほとんどカオリンよりなり、顕微鏡下では最大 20μ 程度のカオリナイトの集合が見られ、ごく少量であるが所々、最大 1cm にも及ぶセキエイ粒がある。

X線試験の結果、五島カオリナイトの場合は、粉末写真のためデータの精度が悪く、他のX線廻折計数装置によるものと、直接比較することは、比較的困難であるが、これら四つのカオリナイトの中で最も結晶度高く、(第3表参照) $(11\bar{1})(1\bar{1}\bar{1})$, $(02\bar{1})(021)$ 面の反射は区別出来ないが、他の反射から考えて、カオリナイト (三斜晶系) としては比較的結晶度の高いものに属することは間違いない。

鬼ヶ高地のカオリナイトは $(11\bar{1})(1\bar{1}\bar{1})$ の区別は出来ないが $(02\bar{1})(021)$ の反射は明瞭に区別され、他の反射も Brindley 等のデータと一応一致するのでカオリナイト (三斜晶系) であることは間違いないが、 (020) の反射は two-dimensional tailed band を持っているので、カオリナイト (三斜晶系) の中ではある程度結晶度の低いものに属すると思われる。

第3表 カオリナイト(三斜晶系)のX線粉末廻折線 A: Brindley 等のデータ

No.	A		五 島		鬼ヶ高地		勝 光 山 (品川水無)		三 方		hkl
	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	
1	7.15	VVS	7.17	10	7.17	70	7.18	65	7.17	30	001
2	4.453	m	4.42	2	4.45	30	4.43	30			020
3	4.349	m	4.35	2	4.35	5	4.36	5	4.36	15	110
4	4.170	m	4.17	1	4.16	6					111
5	4.120	W+	4.14	1							111
6	3.837	Wm			3.83	3					021
7	3.734	W			3.74	2					021
8	3.566	VVS	3.564	10	3.575	65	3.579	60	3.57	30	002
9	3.365	Mm									111
10	3.138	W			3.575	2					112
11	3.091	W					2.973	5			112
12	2.748	W									022
13	2.553	ms	2.565	5	2.559	20	2.554	50	2.558	9	201
14	2.521	Wm	2.528	0.5	2.525	6	2.515	2			131, 112
15	2.486	S	2.493	5	2.490	20	2.494	20	2.496	10	200
16	2.374	ms	2.381	1	2.380	6	2.381	10	2.377	5	003
17	2.331	VS	2.341	8	2.336	25	2.339	30	2.332	15	202, 131
18	2.284	S	2.290	6	2.289	15	2.292	20	2.297	7	113, 131
19	2.243	VW									132, 040
20	2.182	W+	2.190	0.5	2.185	2	2.198	4			201, 132, 220
21	2.127	W									023, 041
22	2.057	VW									023, 222
23	1.985	ms	1.992	2	1.983	7	1.990	7	1.990	5	203, 132
24	1.935	Wm	1.942	0.5	1.938	2	1.940	2			221, 132
25	1.892	W			1.891	2	1.899	1			113, 133
26	1.865	VW									042
27	1.835	Wm			1.837	4					133, 202, 223
28	1.805	VW			1.815	2					114, 223
29	1.778	m	1.786	0.5	1.786	3	1.788	2	1.784	1	004
30	1.704	VW									222
31	1.682	W									150, 241, 311 311, 222
32	1.659	S	1.663	2	1.662	10	1.666	10	1.659	5	210, 204, 151 133
33	1.616	sm	1.620	2	1.620	5	1.622	3	1.623	1	242, 310, 151 133, 242

34	1.581	Wm	1.584	0.5	1.577	2	1.583	2			152, 134
35	1.539	m	1.549	0.5	1.538	4	1.541	2	1.536	1	241, 214, 114 134, 313, 203
36	1.486	VS	1.490	9	1.485	15	1.487	15	1.486	7	060, 331, 331
37	1.464	W									061, 332, 223
38	1.449	Wm			1.450	2					332, 153, 152 330
39	1.426	Wm			1.426	2					061, 115, 223
40	1.400	W									205, 242, 154
41	1.387	W			1.381	2					062, 335
42	1.368	W									025, 044, 331 312, 134
43	1.335	m	1.342	2V6							135
44	1.302	ms									

勝光山（品川水無）カオリナイト（第2図参照）は、(001)の反射は一応鮮明であるが、(hkl)の反射はかなり幅広くなり、消失するものも多く、(020)の反射は著しく two-dimensional tailed band を持っている。鬼ヶ高地のカオリナイトよりも更に結晶度の低いものである。

三方カオリナイトは(001)の反射もある程度幅広くなり、あるいは消失し、(020)の反射は最も著しく、two-dimensional tailed band を持っている。四つのカオリナイト（三斜晶系）の中で最も結晶度の低いものである。

“Fire clay”の中では滑鉾山産のものは、X線廻折像はBrindleyのデータに良く一致し、坪之内のものも同様であるが、セキエイを少量含んでいる。(001)の反射は鮮明で(hkl)の反射はやや幅広く(020)の反射はtwo-dimensional tailed band を持つている。したがって両“Fire clay”は、“good kaolinite”に比較して結晶度の低い型に属し、もちろんカオリナイト（三斜晶系）とは完全に区別される。しかしながらディッカイトの最も結晶度の低いものに比較すると、非常に類似していて、その区別は可能ではあるが、なかなか困難になつて来る（第3図参照）。つまり、ディッカイトには約1.556Åの所に明瞭に反射が認められるが、“Fire clay”にはこれが無く約1.539Åの所に弱い幅広い反射が認められる。

6. 規則的の混合層鉾物

長野県金倉鉾山においては、蠟石鉾床の周辺部にいわゆる、青蠟と称するやや青味を帯びた鉾石が広く分布するが、これには相当量のオウテツ鉾を含んでいる。このオウテツ鉾を水簸して取り除いた試料を顕微鏡下に観察する

第 4 表

Fire clay (単斜晶系) のX線粉末廻折線

B: Brindley 等のデータ

No.	B		滑		坪之内	
	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
1	7.15	10	7.17	80	7.18	100
2	4.45 ₅	8	4.43	25	4.45	30
3	4.36	2	4.37	7	4.36	5
4	4.14 ₅	2	4.13	10	4.13	9
5			3.80	6		
6	3.57	10	3.576	65	3.58	100
7	2.55 ₅	7	2.557	10	2.558	20
8	2.50	7	2.500	15	2.496	20
9	2.375	7	2.378	5	2.383	10
10	2.325	86	2.219	25	2.332	30
11			2.215	2	2.297	2
12	1.977	4	2.976	7	1.979	10
13	1.785	3	1.789	4	1.786	5
14	1.657	2	1.653	8	1.657	15
15	1.541	1			1.539	3
16	1.486	8	1.487	10	1.485	20
17	1.457	2			1.452	2
18	1.428	2			1.428	2

第 3 図

ディッカイトと Fire clay
の廻折線の相違点

(上) ディッカイト No.5 (勝光山産)

(下) Fire clay (滑産)

と、多量のパイロフィライトの小結晶が見られる外、顕微鏡下には等方性に見える鉱物が存在するが、この試料をX線廻折計数装置で試験し、さらにアルカリ及び H_2O の化学分析を行い、示差熱分析を行った結果 1:1 イライト-モンモリロン石の規則的混合層鉱物であることが判明した(第5表、第6表)。

第5表 イライト-モンモリロン石鉱物のX線粉末廻折線

No.	金 倉			No.	金 倉		
	$d(\text{\AA})$	I	hkl		$d(\text{\AA})$	I	hkl
1	24.5	50	001	6	4.446	5	008 P(006)
2	12.5	20	002	7	3.130	15	
3	9.15	10	P(002)	8	3.064	25	
4	5.04	5	005	9	2.535	5	
5	4.590	5	P(004)	10	1.486	5	

第 6 表

金倉産 1:1 イライト-モン
モリロン石鉱物の化学分析値

Na ₂ O	1.15%
K ₂ O	1.17
H ₂ O(+)	8.29
H ₂ O(-)	3.55

(分析者 小坂丈予)

第 4 図 金倉産 1:1 イライト-モン
モリロン石鉱物の DTA 曲線

つまり、この試料には50%以上のパイロフィライトを含んでいるため、1:1 イライト-モンモリロン石鉱物の量は試料全体の50%以下である。従ってアルカリの量が、Na₂O 1.15%、K₂O 1.17%、H₂O(-) 3.55%であることは、この鉱物が1:1 イライト-モンモリロン石格子であることに良く一致し、示差熱分析の結果も(第4図参照)150°Cで著しい脱水反応を示し、多量の吸着水のあることを示している。またX線試験の結果も、イライトのc軸方向の週期は約10Åであり、モンモリロン石のc軸方向の週期は約15Åであるので、この両者を1:1に組合せると、約25Åとなり、X線のデータと良く一致する。

7. 蠟石鉱床におけるカオリン鉱物の分布について

すでに述べたように蠟石鉱床においては、鉱石の累帯配列が認められ、鉱床の中心部にはほとんどダイアスポアのみよりなる鉱石があり、外側に向けてダイアスポアの量が減ると共に、パイロフィライトが増し、ついにはダイアスポアは無く、ほとんどパイロフィライトのみになり、さらに外側に向けて、パイロフィライトが減ると共にセキエイの量が多くなり、最後にケイ化帯に移化する。以上の場合には鉱床中にカオリン鉱物の存在しない場合であるが、多くの蠟石鉱床においては、多量のカオリン鉱物の存在する場合がある。そのような場合、カオリン鉱物が鉱床のどの部分に集中するかであるが、これまでに調査した結果を総合すると大体次のようになる。

(1) 鉱床の中心部でほとんどダイアスポアのみよりなる地帯で、ダイアスポア鉱の中に極く少量のカオリン鉱物のある場合。

ディッカイトの場合が多く、ディッカイトとナクライトの共生する場合がこれに次ぎ、ナクライトのみが純粋にある場合は米子鉱山のみで、カオリナイトは五島鉱山のみである。

(2) 鉱床の中心部に近く、(1)の外側の部分で、(1)に比較してダイアスポアは減少し、カオリン鉱物の量が多くなる場合。

ナクライトとディッカイトの共生する場合が非常に多く、ナクライトはこれより外側の地帯には全然認められない。

(3) (2) の外側の地帯で、ダイアスポアはさらに減少し、むしろカオリン鉱物の量の方が多いくらいになる場合。

ディッカイトのみが認められる。(1) のディッカイトに比較して明瞭に結晶度は低くなる。

(4) (3) の外側の地帯で、ほとんどカオリンのみよりなり、極く少量のダイアスポアを含む場合もある。

ディッカイトの中最も結晶度の低いものがあり、また“Fire clay”のある場合がある。

(5) (4) の外側の地帯で、ダイアスポアは無く、カオリン鉱物を主体としパイロフィライトをある程度含む場合。

“Fire clay” とカオリナイトの中、結晶度の中程度のものがある。

(6) (5) の外側で蠟石鉱床中の最外側の地帯で、パイロフィライトも認められずケイ化帯中にカオリン鉱物の小脈がある場合。

カオリナイトの中、最も結晶度の低いものが認められる。

要するに、蠟石鉱床の中心部ではダイアスポアが多く、カオリン鉱物は比較的少く、鉱物種としてはディッカイトが最も多く、ナクライトとディッカイトの共生する場合がこれに次ぎ、ナクライトのみあるいはカオリナイトの場合は各々一つの例のみである。中間帯では、カオリン鉱物が最も多く集りカオリン帯を構成する。鉱物種としては、ディッカイトの中、最も結晶度の低いもの、カオリナイトの中、中程度の結晶度のもの、また Fire clay が存在する。外側帯ではセキエイが多く、カオリンの量は減少するが、鉱物種としてはカオリナイトの中、最も結晶度の低いもののみが認められる。

8. 成因について

蠟石を構成する鉱物として最も主要なものは、ダイアスポア、 $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ パイロフィライト $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ とカオリン $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ であり、脈石としてはセキエイ (SiO_2) である。したがって他の比較的重要でない元素を除外して考えれば、蠟石の構成鉱物の生成は一応 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の反応として考えられる。

一方、R. Roy 及び E. F. Osborn の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の合成実験によれば、ダイアスポアは 2,000 p. s. i. 以上の水蒸気圧及び 275°C 以上で安

定であり、405°C 以上の温度では不安定である（水蒸気圧は 2,000 p. s. i. から 20,000 p. s. i. まで変化しても余り温度には影響しない）。また 10,000 p. s. i. の水蒸気圧の下では、パイロフィライトは充分な H_2O の存在する場合には、420°C から 575°C の温度範囲のみで生成される。

カオリナイトはすでに 130°C 以下の温度で生成され、カオリナイト、ナクライト及びディッカイトの安定な温度の上限は 405°C である。

蠟石鉱床においては、中心部にダイアスポア、中間帯にはカオリン鉱物あるいはパイロフィライトがあり、周辺部にはセキエイが多いという事実は、この鉱床において、その中心部に Al が濃縮し、周辺部には Si が濃縮する傾向のあることを示している。この元素の移動、濃縮が熱水時代の鉱化溶液により（比較的温度高く、気成時代に近い時期から浅熱水時代まで）、一種の変質分化作用により行われ、鉱床の中心においては Al が多く、主としてダイアスポアと少量のパイロフィライトあるいはカオリン鉱物を生成し、しかもパイロフィライトあるいはカオリン鉱物の中でも最も結晶度の高いものが生成される。中心部より周辺部に向うに従って、Al の量は減じ Si の量が増加し、しかも鉱化溶液の温度も低下し、結局生成する鉱物としてはダイアスポアの量が減じ、カオリン鉱物あるいはパイロフィライトの量が増加し、しかもこれらのカオリン鉱物あるいはパイロフィライトは、その結晶度は中心部のものに比較して低下するわけである。さらに鉱床の外側では Al はますます減少、逆に Si が多くなり、鉱化溶液の温度はさらに低下する。従って生成鉱物としてはダイアスポアは無く、パイロフィライトあるいはカオリン鉱物が多くなる。しかもこれらのパイロフィライトあるいはカオリン鉱物も、結晶度はさらに低いものになり、ディッカイトの中でも最も結晶度の低いもの、“Fire clay” カオリナイトの中の結晶度の中位のものとなる。

最後に鉱床の周辺部になると、Al はさらに減少、逆に Si が非常に多くなり、鉱化溶液の温度は極めて低下し、生成鉱物としてはカオリン鉱物あるいはパイロフィライトに比較して、セキエイの量が非常に多くなる。カオリン鉱物としては、カオリナイトの中、最も結晶度の低いものが生成される。

蠟石鉱床においては、パイロフィライトが非常に多い場合とカオリン鉱物が非常に多い場合とがあるが、R. Roy 及び E. F. Osborn の実験によれば充分な H_2O の存在する場合には、パイロフィライトは 420°C から 575°C までの温度範囲でのみ生成されるはずであるから、カオリン鉱物の多い蠟石は 450°C 以下の温度で、しかも H_2O の充分な状態で生成されると考えられる。

一方、パイロフィライトの多い蠟石鉱床においても鉱床の生成温度が、ダイアスポアの生成温度の上限である 405°C 以上とは産状から見て考えられないので、この場合も 405°C 以下の温度で比較的 H_2O の量の不十分な状態で生成されたものと推定される。

なお、蠟石鉱床の同じような位置、つまり同ような温度、圧力の下にディッカイトが生成されたり、ナクライトが生成されたり、あるいはカオリナイトが生成される原因については、R. Roy 及び E. F. Osborn の実験によっても明かでないが、要するに温度、圧力以外の要素、例えば鉱化溶液の pH 等の影響によるものではないかと考えられる。

9. 蠟石の窯業原料としての利用について

耐火煉瓦製造あるいは陶磁器製造にカオリンを使用する場合、風化堆積のカオリンと熱水作用によるカオリンとでは、かなり性質が異るといわれている。

蠟石中のカオリンの場合にも、これまでに説明したように産状に応じて鉱物種が異り、同じ鉱物種においても結晶度に著しい変化が見られる。従って同じ鉱物種のカオリン鉱物においても、結晶度の変化に応じて、脱水温度の変化、結晶構造の崩壊、ムライト生成温度等の変化があると考えられ、窯業製品の製造の場合には、カオリンの鉱物種並びにその結晶度の相違を考慮することが必要であると思われる。

また緒言においても言及したように、金倉鉱山の蠟石が、他の鉱山の鉱石に比較して、風化作用により著しく崩壊する性質があるが、この原因に関しては、金倉鉱山の蠟石にはパイロフィライトと共生して 1:1 イライト—モンモリロン石の規則的混合層鉱物が存在し、吸湿作用が著しいためと考えられる。

10. 結 語

本研究において終始御指導を戴いた、東京大学伊藤貞市教授、小野田セメント株式会社末野悌六博士に深甚の謝意を表すると共に、実験上いろいろ便宜を与えて戴いた、東京工業大学岩井津一博士並びに、化学分析を行って戴いた東大地震研究所小坂丈予氏、示差熱分析をして戴いた九州大学田中信頼氏、試料の一部を贈与された素木洋一博士、倉田貢氏、林武志氏、松本寛造氏に厚く感謝する次第である。

また研究上いろいろ御批評を戴いた北海道大学原田準平教授、東京大学定永両一助教授に対して厚く感謝する次第である。

写真 1 金倉産ディッカイト

写真 2 福山産ディッカイト中のダイアスポア

写真3 米子鉱山産ナクライト

写真4 五島産カオリナイト

写真 5 勝光山（矢野新坑）産ディッカイトの電子顕微鏡写真

写真 6 米子鉱山産ナクライトの電子顕微鏡写真

写真7 五島産カオリナイトの電子顕微鏡写真

写真8 滑産 Fire clay の電子顕微鏡写真

文 献

- 1) 吉本文平: 岩鉱, 12, 107; 163 (1934).
 - 2) 岩井津一, 武司秀夫, 小坂丈予: 岩鉱, 33, 163 (1949).
 - 3) 岩生周一: 地質調査所月報 1, 1 (1950).
 - 4) 岩生周一, 大島敬義: 地質調査所月報, 2, 307 (1951).
 - 5) 岩生周一他 3 名: 地質調査所月報, 4, 81 (1953).
 - 6) 浜地忠男: 地質調査所月報, 4, 97 (1953).
 - 7) G. W. Brindley: X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, 32 (1951).
 - 8) R. Roy and E. F. Osborn: Amer. Miner., 39 (1954).
- (1957 年 12 月 15 日 受理)

◇

岩手県上宮守産トール石及イットロクサビ石

岩手県上閉伊郡宮守村 上宮守寺沢山ベグマタイトからトール石系鉱物を採集した。長さ 3 mm 径 2 mm 程のもので外形はあまりはっきりしていない。鮮橙色, 著しい放射能を有し, イットロクサビ石, カツレン石, 変種ジルコン, テツウンモなどを交えたセキエイ, チョウ石の粗い文字状集合中に見出された。決定は X 線によったがやゝメタミクト化しており, 4.73 (強), 3.56 (最強), 2.84 (弱), 1.84 (弱) の四本の廻折線のみが著しい。なお北上山地では, この系の鉱物は, 既報 (鉱物学雑誌 2 巻 3 号 1955) の上乙茂のほか, 遠野市附馬牛町中瀧からも類似のものがしられているが, 後者は完全にメタミクト化していて, X 線的には決定し得なかった。

イットロクサビ石は上記の産状のものと, ソウチョウ石—セキエイの集合中に産するものとある。共に帯緑褐色, 定性分析にて著量の Y, Fe, 少量の Nb, Zr をみとめた。詳細については後報する予定である。(長島乙吉, 加藤 昭)