

大堀 鈇 山 産 *Stevensite* について  
山形県大堀鈇山の鈇床学的研究 (第2報)

大 津 秀 夫\* 嶋 崎 吉 彦\* 大 町 北 一 郎\*

On *Stevensite* from Ohori Mine

Study on the Deposits of Ohori Mine, Yamagata Prefecture (Part 2)

by

Hideo Otsu, Yoshihiko Shimazaki & Hokuichiro Ohmachi

Abstract

The first occurrence of *stevensite* in Japan is reported.

In the Kaninomata bed-form deposit of Ohori mine, Yamagata prefecture, various kinds of skarn minerals, such as wollastonite, bustamite, garnet, diopside and epidote, occur as aggregates of minute crystals. These minerals form the main parts of "Shiro-ishi", which bears the lead-zinc ores, and is considered to have been formed by alteration of the calcareous bed of Miocene series.

In this "Shiro-ishi" a magnesium hydrosilicate mineral was found, and from mineralogical studies, such as chemical analysis, X-ray diffractometry, hydration-dehydration experiment, swelling test, etc., it was identified as *stevensite*. *Stevensite* from the mine occurs as clayey aggregates of submicroscopic crystals, or as aggregates of minute fibrous crystals which are thought to be pseudomorph after some fibrous mineral or minerals such as wollastonite and bustamite. In Ohori mine it may be formed in the later stage by hydrothermal activity following earlier skarnization.

From the data obtained, particularly by X-ray and hydration-dehydration method, the writers classify the mineral into two kinds, namely *stevensite* I and *stevensite* II. *Stevensite* I is a typical trioctahedral montmorillonite, is swollen with the agents such as water and ethylene glycol, and is hydrated reversibly. In Ohori mine, this mineral occurs in clayey form. On the other hand, *stevensite* II shows somewhat different pattern of X-ray diffraction from *stevensite* I in that it has random mixed layer characteristics, is not swollen, and is not hydrated reversibly. In this mine, this type shows fibrous occurrence as mentioned above. It is possible to change *stevensite* I to *stevensite* II by means of heating at about 200°C or higher in atmospheric conditions and then hydrating, but the reverse change does not occur.

Conditions of forming the *stevensite* in Ohori mine is also discussed briefly.

要 旨

山形県最上郡最上町字大堀にある大堀鈇山蟹の又鈇床に、本邦新産の *stevensite* を発見し、その鈇床学的性質を検討した。*Stevensite* は蟹の又鈇床を胚胎する“白石”の主要構成鈇物の1つとして、粘土状または繊維状をなして産出し、比較的晩期の熱水期における生成物と考えられる。筆者らはまた種々のデータ、特に脱水・加水変化を基にして、*stevensite* を I および II の2種類に分

類し、それぞれの特性、生成条件、相互関係について考察を加えた。

1. 序 言

山形県大堀鈇山の鈇床学的研究の一部として、当鈇山蟹の又鈇床の“白石”中に、含水マグネシウム珪酸塩鈇物である *stevensite* の本邦における新産出をみだし、その鈇床学的検討を行なった。ここにその結果について報告する。

\* 鈇床部

前報(大津秀夫・嶋崎吉彦・大町北一郎・安藤 厚・原田久光, 1961)にも述べたように, 当鉱山の蟹の又鉱床は山形県最上郡最上町字大堀にあり, 中新統に属する石灰質薄層を交代したと考えられる層状鉛・亜鉛鉱床である。この石灰質薄層は硫化鉱物に交代されて鉱床を形成する一方, 一部は珪灰石・バスタム石・ざくろ石・透輝石・緑簾石等の珪酸塩鉱物に交代されて“白石”と称される特徴的な鉱物組合せの岩石となっている。

この“白石”を構成する珪酸塩鉱物は, カルシウム珪酸塩を主成分とするいわゆるスカルン鉱物を主としているが, この度その中に, モンモロロナイト群鉱物に属しカルシウムをほとんど含まない含水マグネシウム珪酸塩鉱物である stevensite が発見されたことは, 鉱物学的にはもちろん, 鉱床学および地球化学に対して, 興味ある問題を提起するものである。現地調査にあたって種々の便宜を与えられた中外鉱業株式会社大堀鉱業所村山守信前所長および中島太郎現所長はじめ職員各位, および stevensite に関する広範かつ有益な御教示を頂いた東京教育大学須藤俊男教授に深甚なる謝意を表す。また終始討論に加わって頂いた鉱床部関根良弘・岡野武雄両技官, 化学分析の労をわづらわした山田貞子技官および室内実験に多くの援助を与えられた安田後一氏には心から謝辞を呈する。

## 2. 従来の研究

Stevensite という鉱物名はかなり古くから知られていて, 北米の New Jersey 州において pectolite 後の仮像をなす繊維状滑石様鉱物に対して与えられた名称である。この鉱物の鉱物学的性質はあまり詳しくは検討されていなかったが, 1953年に至つて, G. T. Faust および K. J. Murata により, 本鉱物はモンモロロナイト群に属するものであることが明らかにされ, その後, G. W. Brindley(1955), G. T. Faust, J. C. Hathaway および G. Millot (1959), B. A. O. Randall (1959) らの詳細な研究を経て, 本鉱物は Al を含まないサポナイト, すなわちモンモロロナイト群の Mg 端成分鉱物に位置づけられるに至つた。1953年以前の研究史は G. T. Faust および K. J. Murata (1953) により詳しく述べられている。

以上の研究結果を総合すると, いままでに発見されている stevensite はすべて pectolite 後の仮像として, 熱水作用により生成したと考えられる含水マグネシウム珪酸塩鉱物で, 繊維状の外形を有しながら X線回折図形ではモンモロロナイト型の特徴を示すが, 普通のモンモロロナイト群鉱物に比較すれば陽イオン交換能が著しく低い鉱物である。また G. T. Faust および K. J. Murata

(1953)は, 本鉱物の八面体配位位置にかなりの欠陥があることをみだしている。

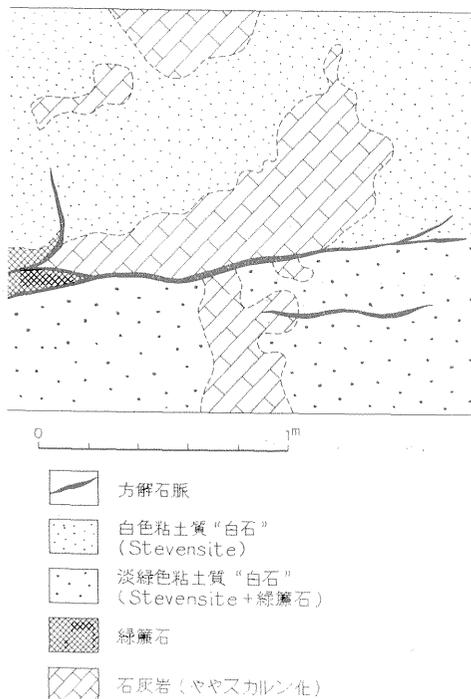
X線回折図形においては, 本鉱物は二次元構造を有するものであることが確認され, また底面反射はかなり変化に富み, さらに必ずしも簡単な整数系列を作らない場合があることが知られている。G. W. Brindley (1955) は加熱によつて stevensite の底面反射が滑石のそれに近くなること, およびある種の乾燥試料に 25 Å の長週期を認め, これを 10 Å 前後の厚さの滑石様層と, 15 Å 前後の厚さのサポナイト様層の規則混合とし, さらに, 簡単な整数系列を作らない場合の底面反射を, これらの 2 種の層の不規則混合により解釈しているが, Faust ら(1959) は必ずしもこれに同意していない。一方 B. A. O. Randall (1959) は 10 Å 付近に底面反射を示すものを天然に認め, Brindley によつて与えられた加熱試料のデータと比較している。

## 3. 大堀鉱山産 stevensite

### 3.1 産状

大堀鉱山の蟹の又鉱床を胚胎するいわゆる“白石”は一般に硬靱で緻密な外觀を有するものであるが, 中には軟弱で粘土状を呈する部分がある。本鉱物は主としてこのような軟弱部およびそれに接するやや硬い部分に発見されたもので, 淡桃色ないし淡灰桃色を呈する。軟弱部に産する粘土状のものは, やや臘感を有し, もちろん肉眼的に結晶形を認めることはできない。この種の鉱物を主とする粘土状“白石”は, 若干スカルン化した石灰岩質岩を不規則に含み, また, ざくろ石・緑簾石・透輝石等の粒状結晶を含有して, かなり晩期の産物と考えられる(第1図)。このような stevensite の粘土状の産状は, 従来の文献に示されている繊維状の産状とは全く異なるもので, いまの所ではむしろ例外的なものと考えられる。

一方この粘土質のものに接するやや硬い部分に産する stevensite は, 光学顕微鏡下で明瞭な繊維状を呈し, 文献中の産状と一致するものである。この種の stevensite は鏡下で無色の短冊または繊維状微小結晶の束状集合として産出し, “白石”の主要構成鉱物である珪灰石やバスタム石に類似した産状を呈する。繊維状結晶は長さ 0.2 mm; 幅 0.01 mm に達するものもあるが, 普通は非常に微細で長さ 20 μ 以下, 幅 1 μ 以下の場合が多い。また, この種の stevensite には他の繊維状鉱物が直接共生する例はまだ認められておらず, さらに, 大堀鉱山全体としても, pectolite はまだ発見されていない。これらの点を考慮すれば, この種の stevensite の繊維状の外形が仮像であるとしても, これは pectolite 後よりはむしろ珪灰



第1図 大堀鉱山における stevensite の産状の一例 (410m坑)

石やバスタム石後のものである可能性が高い。繊維状 stevensite は鏡下で二次生方解石細脈に切断され、また一見、珪灰石やバスタム石と同様に、ざくろ石・透輝石・綠簾石・ぶどう石・硫化鉱物等の粒状ないし不規則形結晶に交代されているかのような産状を呈する (図版1・2・3)。しかし、本鉱物が仮像であるとすれば、この共生前後関係は必ずしも stevensite 固有のものではないであろう。これはむしろ、前述の粘土状 stevensite の生成に伴ない、晩期の熱水期において、早期のスカレン形成期に生成した珪灰石やバスタム石のような繊維状鉱物を交代し、仮像として形成されたものと考え方が妥当のようである。

当鉱山産 stevensite は蟹の又鉱床東部の NW-SE 系断層 (蟹の又断層) に沿う粘土化地帯およびその付近に広く分布する。

### 3.2 鉱物学的性質

#### 3.2.1 純粋分離

試料をめのう乳鉢で粉碎したのち、超音波洗浄器により蒸溜水中に拡散させ、懸濁する微細部分のみを遠心分離して、乾燥する。これをプロモフォルムとアセトンとの混合重液 (比重約2.4) 中に超音波洗浄器によつて拡散させ、遠心分離を行なつた。Stevensite はこの際比重の低い方へ集まる。この低比重部について、顕微鏡およ

びX線により不純物の有無を検討しながら、遠心分離を数回繰り返して、純粋試料を得た。プロモフォルムの洗浄にはアセトンを用い、さらに蒸溜水で洗浄した。分離は410m坑中段(S2~3井, W3~4井)で採取した1028-57および1028-58なる試料番号の2種について行なつた。前者は鏡下で繊維状を呈するものであり、後者は粘土状のものである。いずれも随伴鉱物として、少量の方解石・ざくろ石・綠簾石および微量の透輝石・ぶどう石・黄鉄鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱および蛇紋石様鉱物を含むものであるが、分離試料については顕微鏡観察およびX線粉末回折によつてもこれらの鉱物を認めることができなかつた。ただし、蛇紋石様鉱物の分離は非常に困難で、1028-57の分離試料には僅かながらそれが認められた。分離操作の前後における光学およびX線の性質には、全く差異が認められなかつた。

#### 3.2.2 光学性

本鉱物は肉眼的には淡桃色を呈し、薄片では無色である。光学的には明らかに異方性であるが、屈折率は普通のモンモリロナイトに較べてかなり小さい。微細結晶の集合として産出するため、屈折率を精密に測定することはできなかつたが、次の概略値を得た。

$$1028-57: n_1 = 1.50, \quad n_2 = 1.51 \sim 1.52$$

$$1028-58: n = 1.50 \sim 1.51 \text{ (平均)}$$

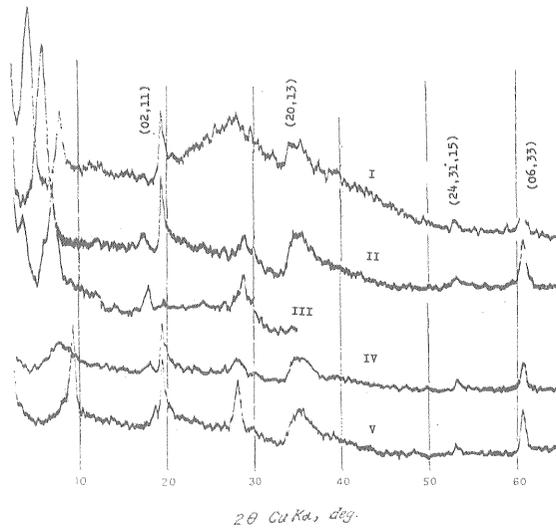
繊維状のものはほとんど直消光で、伸長性は正である。

#### 3.2.3 X線回折

当鉱山産 stevensite のX線粉末回折図形には粘土質の場合と繊維状の場合とで、かなりの差異が認められる。

まず、粘土質の1028-58の純粋試料を常温で空气中に長時間放置し、風乾した不定方位試料の回折図形は第2図IIに示したように、モンモリロナイト型の特性を明瞭に示し、 $15.5 \text{ \AA}$  (001),  $5.2 \text{ \AA}$  (003),  $3.1 \text{ \AA}$  (005) の底面反射および  $4.57 \text{ \AA}$  (02, 11),  $2.59 \text{ \AA}$  (20, 13),  $1.52 \text{ \AA}$  (06, 33) の二次元反射が特に特徴的である。これをethylene glycol で処理すると (001) のピークは  $17 \text{ \AA}$  付近まで移動し、明瞭に層間距離の拡張が起こる。また、(06, 33) の二次元反射は、dioctahedral な場合には  $1.49 - 1.50 \text{ \AA}$  にあるのに対して、本試料では trioctahedral なものに特有な  $1.52 \text{ \AA}$  にある。

一般にモンモリロナイト群鉱物の層間距離は、加水の程度により著しく影響されることが知られているが、本試料の層間距離もまた加水・脱水に対して敏感である。1028-58の純粋試料に関し、十分に湿らせ過剰の水を含む不定方位試料、乾燥した気候条件 (水蒸気圧:  $3 \text{ mm Hg}$  前後) のもとで充分乾燥した定方位試料、 $225^\circ \text{C}$  お



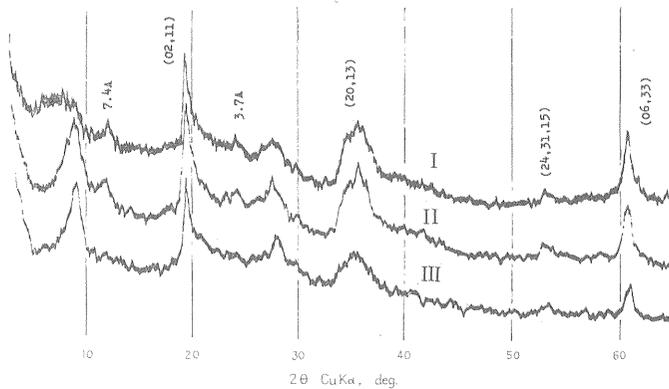
- I : 過剰の水を含む湿潤不定方位試料
- II : 常温風乾した不定方位試料
- III : 常温で充分乾燥した定方位試料
- IV : 225°Cに加熱した後加水し, 風乾した不定方位試料
- V : 700°Cに加熱した後加水し, 風乾した不定方位試料

第 2 図 粘土状 stevensite の X 線粉末回折図形

よび 700°C に 6 時間保つた後, 水を加え, さらに風乾した不定方位試料の回折図形を第 2 図に示す。この図からもその一端が知られるように, 低角度側にある底面反射に基づく最強ピークは, 過剰に水を含む場合の 22Å から, 高温に加熱して脱水した場合の 9.5 Å まで変化し, 特に気候条件 (湿度) の変化によつてさえ, 15.5 Å ないし 12.5 Å 程度の変化を起こしうるものである。また底面反射は必ずしも簡単な整数系列を作らないが, 時には正確に整数系列を作り, 特に 15.5 Å 型のもので明瞭である。十分に乾燥した定方位試料 (第 2 図 III) に見られる

25Å の長週期は, すでに G. W. Brindley (1955) により指摘されたところである。一方, 225°C に加熱した後, 加水し, 風乾した試料の底面反射は, 第 2 図 IV に示したように不鮮明で散漫になる。しかしさらに高温に加熱すれば第 2 図 V に示したようにふたたび鮮明になり, 滑石の底面反射に近いものに漸近する。

一方, 繊維状の場合の回折図形はこれとはかなり相違する。1028-57 の分離試料を常温で風乾した不定方位試料の回折図形 (第 3 図 I) は, 同じ条件における 1028-58 のそれ (第 2 図 II) と比較して, 二次元反射に関して



- I : 常温風乾した不定方位試料
- II : 225°Cに加熱した後加水し, 風乾した不定方位試料
- III : 700°Cに加熱した後加水し, 風乾した不定方位試料

第 3 図 繊維状 stevensite の X 線粉末回折図形

は全く一致するにもかかわらず、底面反射には著しい差異が認められる。この場合の低角度側にある底面反射は 11-12Å に頂点を有する著しく不鮮明な散漫反射に過ぎず、また簡単な整数系列を作らない。すなわち 1028-57 の常温風乾試料の回折図形 (第 3 図 I) は 1028-58 の 225°C に加熱した試料の回折図形 (第 2 図 IV) に非常に良く似ている。

以上のように、1028-57 の回折図形に層状構造の積み重ねの不整に基づく二次元反射が認められる点は光学顕微鏡下で見られる外形が繊維状である点と調和しない。しかし、あとで述べるように、この繊維状の外形は電子顕微鏡下で見られるような超微細部分では全く保たれておらず、かえって板状に近い事実 (図版 5) とは良く調和するものである。また本試料が層状構造を有するものであることは、二次元反射以外の散漫反射が、第 3 図に示すように、加熱するに従って鮮明になり、終には 1028-58 の場合と同様に、滑石の底面反射にきわめて類似する鮮明なピークになる事実によつても裏付けられるものである。以上の諸点から、本試料は光学顕微鏡下では繊維状を呈しながら、それを構成するさらに微細な結晶粒子またはその結晶構造そのものは層状であると考えるのが妥当であろう。したがつてこの点からも、本試料がなんらかの繊維状鉱物後の仮像である可能性が強いことになる。

1028-57 の分離試料の回折図形には、以上のほかに、しばしば 7.4 Å および 3.7 Å 付近に微小ピークが現われる。これらのピークは定方位試料においてますます鮮明になるので、二次元反射に基づくものとは考え難い。また加熱に対して、他の底面反射が次第に鮮明になり、終には滑石様の図形を呈するに至るのに反して、これらのピークは 600°C 付近までは全く変化せず、それ以上の高温では消滅してしまう。これらの事実を考慮し、さらに次に述べる化学組成を参考にすれば、これらのピークは分離し得なかつた蛇紋石様鉱物の混入に由来するものと考えるのが妥当のようである。

1028-57 の試料は、十分に湿らせ過剰の水を含ませても、また ethylene glycol で処理しても、著しい回折図形の変化を示さなかつた。

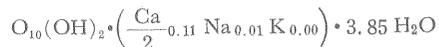
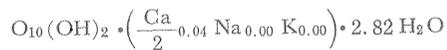
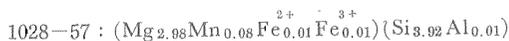
### 3.2.4 化学組成

1028-57 および 1028-58 の分離試料の化学分析結果を第 1 表に示す。同時に、すでに発表されている他産地の stevensite の分析結果を比較のためにあわせて示した。X線回折の結果から本鉱物はモンモリロナイト型構造を有するものと考えられるので、それに従つて原子価基準により構造式を計算すれば次のようになる。

第 1 表 Stevensite の化学組成

	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	57.30	57.24	54.5	51.18	53.86
TiO <sub>2</sub>	—	—	0.02	0.02	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	none	none	<0.1	0.48	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	1.14	0.34	0.43	0.14
FeO	none	0.12	0.45	0.00	0.14
MnO	0.21	0.75	0.41	1.60	1.35
MgO	27.47	27.89	26.8	23.96	27.52
CaO	0.97	0.38	0.6	2.80	0.96
Na <sub>2</sub> O	0.03	—	0.04	0.08	0.09
K <sub>2</sub> O	0.03	—	0.09	0.01	0.10
(+)H <sub>2</sub> O	7.17	7.69	9.9	8.90	8.14
(-)H <sub>2</sub> O	6.69	4.76	6.6	10.18	7.60
F	none	none	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0.01	—	—
Total	100.19	99.97	99.9	99.64	99.92

1. Springfield, N. J., 分析: K. J. Murata, G. T. Faust, K. J. Murata (1953)
2. Jersey City, N. J., 分析: K. J. Murata, G. T. Faust, K. J. Murata (1953)
3. Whin Sill, Northumberland, 分析: R. A. Chalmers, B. A. O. Randall (1959)
4. 大堀鉱山 (1028-58), 分析: 山田貞子
5. 大堀鉱山 (1028-57), 分析: 山田貞子

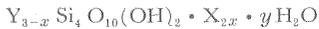


水分は分析値の (+) H<sub>2</sub>O および (-) H<sub>2</sub>O の含量から求めたものである。分析値およびそれから算出した構造式は、従来知られている結果と良く一致する。

構造式において、八面体配位位置の陽イオンの総数が 3 に近いことは、X線回折から本鉱物が trioctahedral であると推定される点を裏付けるものである。

Stevensite および関連鉱物の八面体配位陽イオンには、若干の欠陥があることがすでに認められている (G. T. Faust, K. J. Murata, 1953; G. T. Faust, J. C. Hathaway, G. Millot, 1959)。当鉱山産の粘土質のもの (1028-58) においても、構造式における八面体配位陽イオンの総数は 3 よりやや小さく、欠陥の可能性が十分に考えられる。一方繊維状のもの (1028-57) では、3 よりやや大きくなっている。この場合、Si の数は 4 よりかなり小さい。しかしこれらの偏倚は蛇紋石鉱物 [Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>] の混入により理解することができる。

以上の諸点を考慮して、本鉱物は、

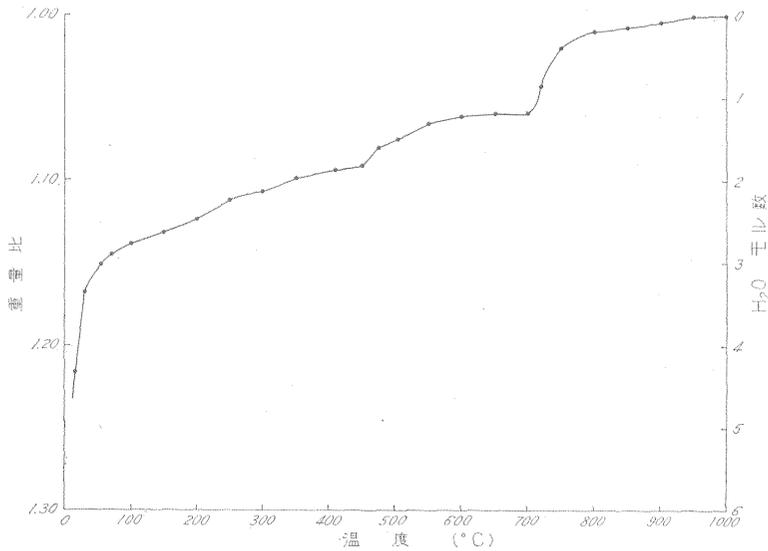


なる簡単な理想構造式で示すことができる。ここにXは交換性塩基 (1価の場合), Y は八面体配位陽イオン (Mg を主とする), x は八面体配位位置の欠陥を示し, y の値は加水の程度によつて変化する。

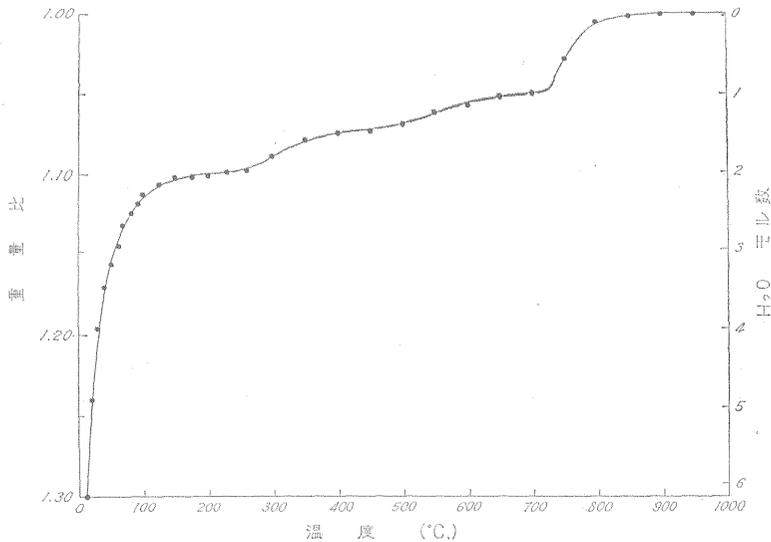
3.2.5 加熱変化

1028-57 および 1028-58の分離試料について, 空気中での加熱脱水による重量変化を東工試式熱天秤を用いて検討した。Stevensite の脱水反応速度は非常に遅く,

各温度で恒量になるには6~12時間を要する。したがつて温度を毎分10°C程度で連続的に上昇させる普通の方法では, 各温度での脱水平衡が保たれないので, 今回は試料温度を階段式に上昇させ, 各温度で恒量になるまで保持する方法を用いた。実験時における大気条件は室温3~10°C, 絶体湿度3~6 mm Hgであつた。実験結果を第4図(1028-57)および第5図(1028-58)に示す。これらの図では横軸を温度; 縦軸を各温度での重量の1,000°Cにおける重量に対する比で示した。1,000°C

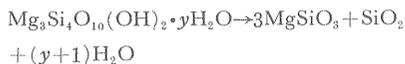


第4図 繊維状 stevensite の加熱減量曲線



第5図 粘土状 stevensite の加熱減量曲線

に焼灼した試料はX線粉末回折の結果、完全に脱水して頑火輝石とクリストバル石に分解していることが判明した。これは次の化学反応によるものである。ここに式を単純化するため、構造式において八面体配位陽イオンはすべて Mg とし、その欠陥は無視した。



重量変化が試料中の水分の逸脱にのみ基づくと仮定すれば、重量変化は上式の  $\text{H}_2\text{O}$  のモル数  $(y+1)$  に対応する。これを第4および5図の縦軸にあわせて示した。

まず 1028—58 の減量曲線について述べてみよう。

第5図から明らかなように、本試料の脱水は  $100^\circ\text{C}$  前後以下と、 $700^\circ\text{C}$  と  $800^\circ\text{C}$  の間で顕著である。 $100^\circ\text{C}$  付近から  $700^\circ\text{C}$  付近までは、温度の上昇速度が非常に遅いにもかかわらず、明瞭な階段状の減量は認められず概して漸減的である。しかし詳細に見ればこの間にも減量曲線の勾配に若干の変化が認められる。なかでも  $200^\circ\text{C}$  付近において勾配が非常に緩かになりほぼ水平になる部分があることは注目に値する。一方  $800^\circ\text{C}$  以上では減量曲線は事実上水平となる。 $700^\circ\text{C}$  と  $800^\circ\text{C}$  の間で起こる顕著な減量は頑火輝石と無水珪酸とに分解する時の脱水に基づくもので、この間の脱水量は正確に1モルに相当する。この脱水の直前における試料は、第2図Vに示したように、滑石にきわめて類似した回折図形を与え、脱水量から推定される化学組成も、滑石の化学組成  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  に非常に近いものである。ただしこれは G. W. Brindley (1955) が指摘しているように、 $d(001)$  が滑石では  $9.3\text{\AA}$  であるのに対して、それよりやや大きく  $9.5\text{\AA}$  であり、また明瞭に二次元的である点で、普通の滑石と異なっている。

$100^\circ\text{C}$  付近以下の最も著しい減量は、必ずしもいわゆる吸着水の蒸発にのみよるものではなく、その間にもX線回折図形に著しい変化が起きる。X線回折図形はさらに  $700^\circ\text{C}$  付近の滑石類似相まで、ほぼ連続的に変化するもので、その2、3の例を第2図に示した。この場合二次元反射の位置は全く変わらず、底面反射に基づくピーク位置のみが著しく変化している。このような脱水に伴う構造変化の詳細については別の機会に報告する予定である。

1028—57 の減量曲線は、第4図に示すように 1028—58 のそれに良く似ている。しかし  $100^\circ\text{C}$  と  $700^\circ\text{C}$  の間の平均勾配は、1028—57 の場合の方がやや急であり、また 1028—58 に見られたような  $200^\circ\text{C}$  付近の平坦部は認められなかつた。加熱試料のX線回折図形の特徴はすでに述べたとおりである。

### 3.2.6 呈色試験

本鉱物は、1028—57 および 1028—58 のいずれの試料においても、ベンチジンの飽和水溶液によつて、普通のモンモリロナイトよりはやや緑色味を帯びた青色を呈するものである。

### 3.2.7 電子顕微鏡観察

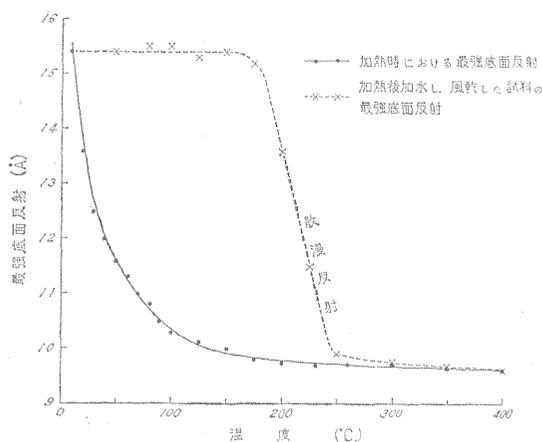
電子顕微鏡下では、本鉱物は 1028—57 および 1028—58 のいずれの試料においても、図版4および5に示すように、 $1\mu$  程度の不規則で多分板状と思われる結晶と、これらの周囲に群生して鋭角の内角を有する  $0.1\mu$  程度の微細結晶からなるものである。特に 1028—57 については、光学顕微鏡で見られたような繊維状のものは全く見られず、G. W. Brindley (1955) が pectolite 後の繊維状のものについて得た結果と一致する。

### 3.2.8 加水変化

粘土鉱物の中には水や有機試薬を吸収してその層間距離が拡張するものがあつて、粘土鉱物の性質として非常に重要なものの1つに算えられている。この現象は swelling と称されるもので、すでに述べたように、1028—58 の試料は明瞭に swelling を起こすものである。ここでは stevensite の水による swelling について考察することにする。

1028—58 の試料は水によつて swelling する一方、逆に加熱脱水によつてその層間距離が収縮し、終には滑石類似相にまで達することは、すでに述べたとおりである。層間距離の変化はX線粉末回折図形における底面反射の位置の変化によつて示されるが、このような加水・脱水による回折図形の変化は、ある程度は可逆的で、加熱して脱水したものをふたたび加水して、もとへもどすことができる。しかしある程度以上脱水すると、いくら水を加えても、もはやもとへもどらなくなる。この関係は加熱X線回折計により試料を加熱しながら求めた回折図形と、その加熱試料を充分湿らせた後、室温で風乾したものの回折図形を比較することにより明らかにすることができる。

1028—58 の純粋試料について、加熱X線回折計により試料を加熱しながら求めた低角度側の最強底面反射の位置 ( $d: 15.5-9.5\text{\AA}$ ) と、それを水中に投じて12時間放置した後、室温で風乾したもののそれとの関係を第6図に示す。これからも明らかなように、 $200^\circ\text{C}$  付近までは可逆的に加水・脱水し、一度加熱して脱水したものを加水によつて完全にもとへもどすことができるが、 $225^\circ\text{C}$  付近まで加熱したものは急激に swelling し難くなり正確にはもとへもどらず、さらに  $300^\circ\text{C}$  以上では加水しても変化が現われない。 $225^\circ\text{C}$  前後に加熱したものは



第6図 粘土状 stevensite の最強底面反射の脱水・加水変化図

加熱時と加水後とでピークの位置に相違が認められるけれども、加水後のものがもとへもどることはなく、11—12Åに頂点を有する不鮮明な散漫反射を示すに過ぎない(第2図IV)。このように225°C前後で加水・脱水が可逆から非可逆になる事実は、加熱減量曲線(第5図)において、200°C付近に平坦部が生ずることに対応すると考えられ、さらにこの平坦部での化学組成が、丁度、 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ に相当する点で、非常に興味深い問題を含むものである。

これに比較して1028—57の場合はかなり異なっている。この場合の加水・脱水は室温付近においてすら非可逆で、室温付近における関係は、丁度1028—58の場合の225°C付近のそれに相当する。すなわち、1028—57の常温風乾試料の回折図形(第3図I)は1028—58の225°C付近に加熱し、加水し、風乾した試料のそれ(第2図IV)と一致するものである。したがってこの種のものが“天然”に存在する事実は、1028—58を200°C付近あるいはそれ以上の温度に加熱して部分的に脱水した試料が、地質年代を経ても可逆的には加水せず、加水によつて1028—57のような別の安定相を形成することを示唆するものであろう。

#### 4. 考 察

Stevensite の脱水および加水変化について、すでに述べたように、正規のモンモリロナイト型構造を有する1028—58のような試料の脱水産物は、その脱水が可逆的であるか非可逆的であるかにより2大別することができる。脱水が可逆的であるようなものを stevensite I、非可逆であるものを stevensite II と称することにすれば、1028—58の試料は前者に属し、1028—57の試料は後者に属することになる。B. A. O. Randall(1959) が記

載した stevensite は、swelling の特性が明らかでないけれども、低角度側の最強底面反射が9.8Å付近にあるところから、stevensite II に属し、1028—57と充分脱水した滑石類似相との中間に位置するものと推測される。これに対して Faust ら(1953, 1959) および G. W. Brindley(1955) によつて記載されたものは、明らかに stevensite I に属するものである。

ここに、1028—57 および 1028—58 の鉱物学的性質を基にして、stevensite I および stevensite II を比較すれば、次のとおりである。

##### (1) 底面反射

常温における風乾試料の低角度側にある最強底面反射は、stevensite I では15.5—12.5Åにあるのに対し、stevensite II では12—10Å前後にあつて、時には非常に散漫になる。また stevensite I では底面反射が簡単な整数系列を作ることがあるのに対し、stevensite II では一般に簡単な整数系列を作らない。

##### (2) Swelling

水および ethylene glycole により、stevensite I は swelling を行なうが、stevensite II は swelling を行なわない。

##### (3) 加水・脱水

stevensite I はそれが安定な限りは、可逆的に加水・脱水をするが、stevensite II の場合は非可逆である。

##### (4) 相互関係

大気条件で200°C付近以上に stevensite I を加熱すれば、stevensite II へ変わるが、stevensite II から stevensite I への変化は起こらない。

大塚鉱山においては、stevensite I と stevensite II との相違は産状についても現われ、前者は粘土状、後者は繊維状を呈するものである。しかしこの差異は必ずしも普遍的なものとは考えられない。すなわち、Faust らおよび Brindley は繊維状でありながら、stevensite I に属するものを記載している。

鉱物学的性質における stevensite I および II の相違は、脱水および加水実験の結果を考慮すれば、根本的には、含水量および含水の機構に基づくもので、構造に関する考察を経て明らかにされるであろう。それについては別に報告する予定である(大津秀夫・安田俊一, 1962)。

一方、これらの基本的な相違は、生成環境の相違によつて起きると考えるのが妥当である。すなわち、加水・脱水過程が可逆から非可逆になる条件を境にして、それより低温で水蒸気圧の高い条件の下では stevensite I が安定であり、逆の場合は stevensite II が安定になつて、

それぞれの条件の下で安定なものが生成すると考えられる。

Stevensite II は温度の上昇に伴ない、連続的に脱水して、大気湿度条件の下では約 700°C という高温においてはじめて滑石に相当する含水量を持つに至る。それより低温では、含水量およびX線回折図形からみて、滑石よりはむしろ stevensite II が安定である。ところが D. M. Roy と R. Roy (1955) の熱水合成実験によれば、Mg-モンモリロナイトと滑石との安定領域の境界は、水圧が 10,000 psi (約 680 気圧) の場合には、250°C 付近にあるとされている。もしこれが事実とすれば、高圧の場合の境界温度は、大気湿度条件の場合とはかなりの差があることになり、しかも境界温度の水圧による変化方向は、普通の脱水反応とは逆である。一方、Roy らの求めた境界温度は、実は stevensite I と II の安定境界を示すものである可能性もある。とにかく、滑石と stevensite との安定関係は、stevensite II の存在を考慮に入れて、さらに再検討する必要がある。

一方、滑石が頑火輝石と無水珪酸へ脱水する温度については、Roy らが高い水圧下で求めた値 (約 780°C) は、筆者らが大気湿度条件の下で求めた値 (第 4, 5 図) と良く一致している。しかし最近、W. S. Fyfe (1962) は水圧 1,000 気圧以上の合成実験で、滑石と頑火輝石の間に直閃石の安定領域があることをみだしているが、筆者らの行なつた非常に低い水蒸気圧下の脱水実験では、それを認めることができなかつた。これについても詳細な検討の必要がある。

以上のように stevensite の脱水には、温度のほかに水蒸気圧を考慮する必要があるが、stevensite I と II の安定領域の境界温度が、普通の脱水反応におけるように水蒸気圧によつてあまり大きくは変化しないとすれば、大堀鉱山における stevensite の生成は次のようなものであろう。すなわち、早期のスカルン形成期につづく晩期の熱水期における Mg の添加によつて、200°C 前後あるいはそれ以上の温度で、1028-57 で代表される stevensite II が既存の繊維状鉱物を交代して仮像として生成し、温度がさらに下降して、少なくとも 200°C 前後以下になると、1028-58 で代表される stevensite I が粘土状をなして生成したものである。

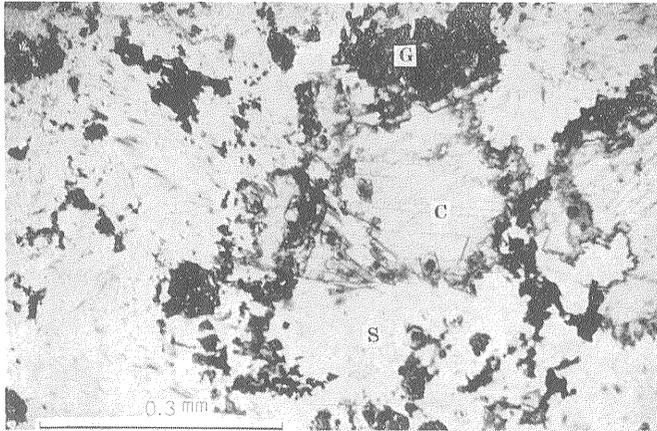
スカルン形成期の生成物は、珪灰石・バスタム石・ざくろ石 (灰ばん質)・透輝石・緑簾石等の、Ca-珪酸塩を主成分とする鉱物からなるものであるが、まれには Mg-珪酸塩鉱物である滑石の産出が認められる。このようなスカルン形成期における Mg の鉱化作用は、熱水

期における stevensite の生成の前駆をなすと考えられ、Mg の鉱化作用がスカルン形成期から熱水期へ、環境、特に温度条件の変化に応じて、滑石 (および透輝石) → stevensite II → stevensite I のように、鉱物相を変えながら連続または断続したものである。Ca の鉱化作用がスカルン形成期において最盛期に達し、その後の熱水期には少量の方解石、または Fe と結びついて緑簾石としてその残影が見られるに過ぎないのに対して、Mg の鉱化作用はスカルン形成期にその端を発しながらも、その最盛期は熱水期において、stevensite の生成という形で表われているとみなすことができるであろう。

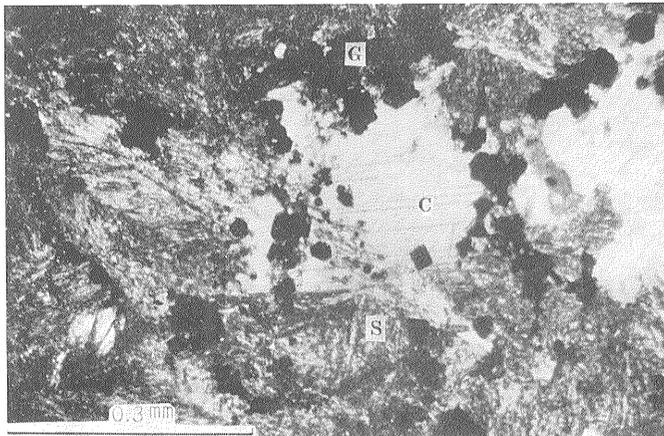
(昭和34年10月~11月調査)

#### 文 献

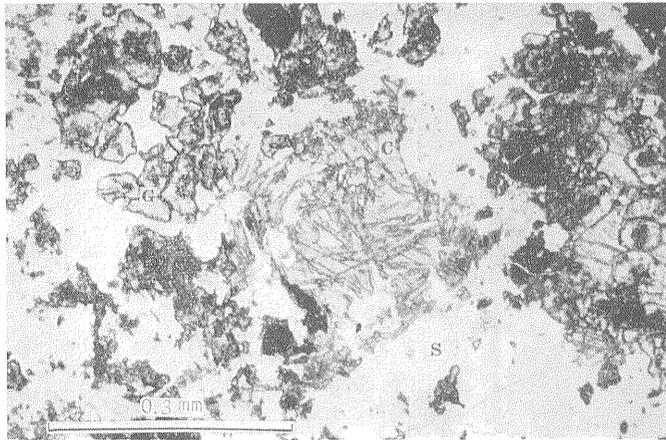
- 1) Brindley, G. W. : Stevensite, a montmorillonite-type mineral showing mixed-layer characteristics, *Am. Min.*, Vol. 40, p. 239~247, 1955
- 2) Faust, G. T. & Murata, K. J. : Stevensite, redefined as a member of the montmorillonite group, *Am. Min.*, Vol. 38, p. 973~987, 1953
- 3) Faust, G. T., Hathaway, J. C. & Millot, G. : A restudy of stevensite and allied minerals, *Am. Min.*, Vol. 44, p. 342~370, 1959
- 4) Fyfe, W. S. : On the relative stability of talc, anthophyllite, and enstatite, *Am. Jour. Sci.*, Vol. 260, p. 460~466, 1962
- 5) 大津秀夫・嶋崎吉彦・大町北一郎・安藤厚・原田久光 : バスタム石の産状と鉱物学的性質, 山形県大堀鉱山の鉱床学的研究 (第1報), 地質調査所月報, Vol. 12, p. 337~342, 1961
- 6) 大津秀夫・安田俊一 : Stevensite の加熱脱水, 昭和37年度鉱物学会講演, 1962
- 7) Randall, B. A. O. : Stevensite from the Whin Sill in the region of the North Tyne, *Min. Mag.*, Vol. 32, p. 218~225, 1959
- 8) Roy, D. M. & Roy, R. : Synthesis and stability of minerals in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Am. Min.*, Vol. 40, p. 147~178, 1955



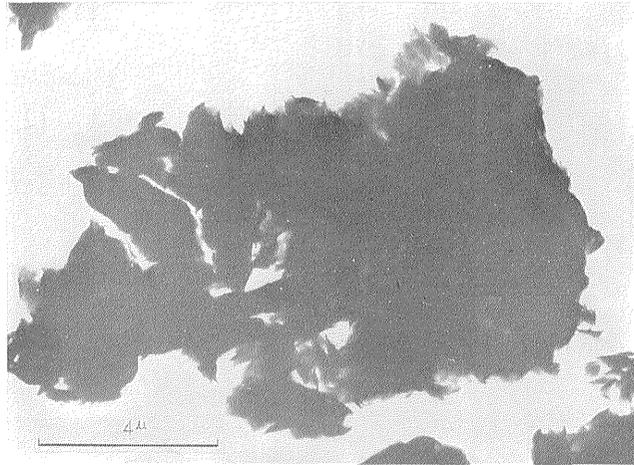
図版 1 繊維状 stevensite の顕微鏡的産状 (1)  
 S : stevensite  
 C : 方解石  
 G : ざくろ石  
 (One Nicol)



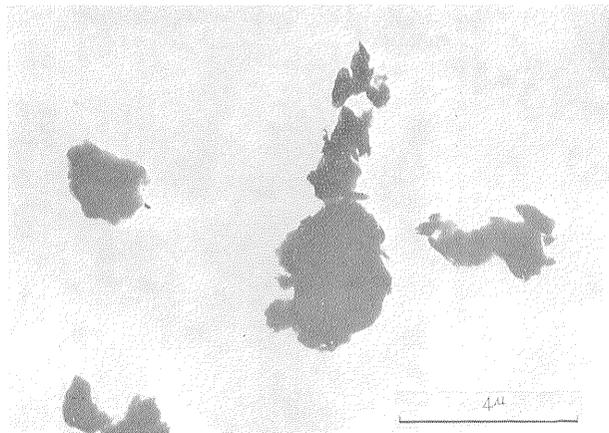
図版 2 繊維状 stevensite の顕微鏡的産状 (2)  
 図版 1 と同じ場所  
 S : stevensite  
 C : 方解石  
 G : ざくろ石  
 (Crossed Nicol)



図版 3 繊維状 stevensite の顕微鏡的産状 (3)  
 S : stevensite G : ざくろ石  
 C : 方解石 (One Nicol)



図版 4 粘土状 stevensite の電子顕微鏡写真



図版 5 繊維状 stevensite の電子顕微鏡写真