秋田県五城目町森山火山岩類中の鉄サポナイト様鉱物

金原 啓司* 本多 朔郎**

An Iron-rich Saponite-like Mineral Found in the Moriyama Volcanic rocks, Gojōme, Akita Prefecture, Japan

Keiji KIMBARA and Sakuro HONDA

Abstract

A smectite rich in iron and magnesium was found in the Moriyama volcanic rocks (Tertiary), Gojõme, Akita Prefecture. X-ray, chemical, DTA, and IR analyses indicate that the mineral is intermediate in composition between nontronite and iron-rich saponite. Probably, the mineral is a product of leaching of trioctahedral iron-rich saponite by chemical weathering.

1. 緒 言

スメクタイト (モンモリロナイト鉱物)には2-8面体型 亜群 (モンモリロナイト,バイデライト,ノントロナイ トなど,以下 di.亜群と略記)と3-8面体型亜群 (サポナ イト,ヘクトライト,ソーコナイトなど,以下 tri.亜群 と略記)とがある.

今回秋田県五城目町に分布する新第三紀森山火山岩類 の晶洞中に見いだされた粘土鉱物を分析したところ、こ れが di. 亜群のノントロナイトと tri. 亜群の鉄サポナイ トとの中間的性質を有することが判明したので、以下そ の鉱物学的データを簡単に報告したい.

なお貴重な試料を提供していただいた五城目高校教諭 嵯峨二郎氏,有益な助言をいただいた労働省労働衛生研 究所神山宣彦博士および日頃より研究上の御指導をいた だいている応用地質部角 清愛技官に感謝する.

2. 試 料

問題の試料は秋田県南秋田郡五城目町の採石場露頭よ り採取された、いわゆる森山火山岩類の晶洞中に生じて いる淡黄褐色の粘土鉱物である.森山火山岩類は長谷・ 平山(1970)によれば新第三紀船川階末期から天徳寺階 にかけて活動した普通輝石含有黒雲母・角閃石石英安山 岩である¹⁾. 肉眼的には暗~淡灰色緻密な岩石で、数 mm~1 cm 大の長石、角閃石の斑晶が目立つ. 径数 mm 大の球形の晶洞が所々にあり,淡黄褐色の粘土鉱物によ り充填されている²⁾. 以下の実験にはこの晶洞を満たす 粘土鉱物を使用した.顕微鏡下で観察すると,角閃石, 黒雲母などの苦鉄質鉱物はほとんど新鮮なまま残存して いるが,一部は晶洞を満たす粘土鉱物と類似した粘土鉱 物により交代されている.基質中には少量の方解石が生 じているほか大小様々の空隙が散在しており,問題の粘 土鉱物により充填されている.

3. X 線分析

本試料および類似鉱物のX線粉末回折データを第1表 に示す.本試料には 1.515Å付近にかなり明瞭な回折ピ ークが認められる.これは(060) 反射と考えられるが, この値は tri.亜群のそれよりは明らかに小さく・di.亜群 のうちのモンモリロナイト,バイデライトよりも大きい が,ノントロナイトのそれには近い値である.16Åの反 射はエチレングリコール処理により18Åに移動し,また 硝酸アンモニウム処理で13.4Å,300℃1時間加熱処理に より9.92Åにそれぞれ移動する.このような底面反射の 挙動は通常のスメクタイトに認められるところである.

4. 化学分析

本試料の化学組成は第2表に示すように、SiO₂、Al₂ O₃、Fe₂O₃、MgOを主成分とし、おおむね間瀬産の鉄サポ ナイトに近い値を示すが、MgOが少ない点で異なる.

^{*} 応用地質部

^{**} 秋田大学

¹⁾ かんらん石も認められる.

²⁾ なお、本岩類には晶洞中の鉱物として、そのほかにモルデン沸石、 束沸石、輝沸石、菱沸石、方解石、苦灰石、オパール、黄鉄鉱、重晶 石などが確認されている.とくに脈を満たす重晶石は以前探鉱された ことがある.

```
第1表 この研究に使用した試料および類似鉱
物のX線粉末回折データ
```

X-ray powder diffraction data of the

specimen and related minerals.

(1)		(2)		(3)	
d(Å)	I	d(Å)	I	$d(\text{\AA})$	Ι
16	100	15.6±8	16 s	15.6	vs
4.55	35	4.56	7 b	4.55	vs
3.04	8			$\left. \begin{array}{c} 3.11 \\ 2.98 \end{array} \right\}$	vw
2.58 5.51	17 15	2.63	5vb	2.62 2.56}	s
1.711	8			1.716	w
				1.668	w
1.515	19	1.533	8 s	1.519	vs
				1.316 1.300	w

(1) Present specimen

(2) Iron-rich saponite from Maze, Niigata Prefecture (MIYA-MOTO, 1957)

(3) Nontronite (NAGELSCHMMDT, 1938)

第2表 この研究に使用した試料および類似鉱

物の化学組成と構造式

Chemical composition and structural formula of the specimen and related minerals.

	(1)	(2)	(3)
SiO_2	42.68	43.98	44.30
TiO_2	0.16	0.16	0.18
Al_2O_3	8.83	6.30	5.37
$\rm Fe_2O_3$	11.62	7.85	29.47
FeO	tr.	5.32	0.56
MgO	10.21	18.02	1.74
MnO		0.32	
CaO	1.84	2.78	1.70
Na_2O	0.28	—	
K ₂ O	0.28		
$H_{2}O^{+}$	9.13	9.24	8.52
H_2O^-	15.41	6.24	7.99
Total (%)	100.44	100.39	99.83

 Present specimen (Analyst: K. KIMBARA) Ferric form (Si_{3.558}Al_{0.442})(Al_{0.425}Fe³⁺0.723</sub>Mg_{1.269})(Ca_{0.164}Na_{0.045}K_{0.030}) O₁₀(OH)₂nH₂O Ferrous form (Si_{4.679}Al_{0.521})(Al_{0.576}Fe³⁺0.754Mg_{1.512})(Ca_{0.170}Na_{0.047}K_{0.031})

O₁₀(OH)₂nH₂O (2) Iron-rich saponite from Maze, Niigata Prefecture (M1YA-

 $\begin{array}{c} \text{Moto}, 1957) \\ \text{(Si}_{3,42}\text{Al}_{0.58})(\text{Fe}^{3+}_{0.40}\text{Fe}^{2+}_{0.38}\text{Mg}_{2.09}\text{Mn}_{0.02})(\text{Ca}/2)_{0.46}\text{O}_{10} \end{array}$

 $(OH)_{2}nH_{2}O$ (OH) $_{2}nH_{2}O$ (3) Nontronite (NAGELSCHMIDT, 1938)

 $\begin{array}{c} (Si_{3.57}Al_{0.48})(Al_{0.08}Fe^{3+}_{1.79}Fe^{2+}_{0.04}Mg_{0.21})Ca_{0.15}O_{10}(OH)_{2}\\ nH_{2}O\end{array}$

ノントロナイトに比較すると Fe_2O_3 が著しく少なく,また MgO が多い点で異なる.本試料が単一の鉱物であると仮定して, O_{10} (OH) $_2$ を基本にして構造式を立てると,八面体層中の陽イオン数は約2.42となる.また Fe^{3+} が本来 Fe^{2+} であった可能性も考えられるので,分析値の Fe_2O_3 を FeO に還元して立てた構造式における八面体層中の陽イオン数は約2.64となる(第2表).以上いずれの場合にもその数は di. 亜群と tri.亜群の中間の値を有することになる.

5. 示差熱分析

本試料の示差熱分析曲線を第1図に示す.100℃付近に 著しい吸熱反応、470℃に幅広い不明瞭な吸熱反応、800 ~900℃には吸熱反応を伴う発熱反応が認められる.全体 としてグリーンタフ中の鉄サポナイトのそれによく似る が、470℃付近に吸熱ピークが認められる点で異なる.



第1図 この研究に使用した試料の DTA 曲線 DTA curve of the present specimen.

赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルの波数値 (cm^{-1}) を第3表に示す. 813,755,675 cm⁻¹ に認められる吸収は、この試料が (2)、(3)のサポナイトよりも(4)、(5)のノントロナイトに類 似していることを示している。しかしながら450 cm⁻¹ 付近のSi-O 変角振動による吸収のパターンは tri. 亜群 型粘土鉱物の特徴を示している.

7. 考察

鉄サポナイトが新第三紀グリーンタフ層の塩基性岩, とくに玄武岩の晶洞中に産する例はよく知られている (Михамото, 1957).たとえば本地域の東側に広く分布す る西黒沢階砂子渕層は主に玄武岩質火砕岩からなり、こ 秋田県五城目町森山火山岩類中の鉄サポナイト様鉱物(金原啓司・本多朔郎)

第3表 この研究に使用した試料および類似鉱 物の赤外吸収帯の波数値 (cm⁻¹)

> Frequencies (cm⁻¹) of infrared absorption bands of the specimen and related minerals.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
	4330 vvw			
	3697 w			
	3670 w			
$3525 \mathrm{m}$		3615 m	$3550 \mathrm{m}$	3564
$3375 \mathrm{m}$			3400 m	
1120 infl.	1050 vs	1090 infl.	1090 infl.	1091
1050 s	1005 vs	1005 s	1020 s	1034
910 infl.			910 infl.	1017
870 infl.			848 w	848
813 w	809 w		817 m	818
	784 infl.	775 infl.	780 w	786
755 w	737 infl.	740 w	750 w	753
	692 m	680 m	675 m	680
$675 \mathrm{m}$	$655~{ m m}$	$650 \mathrm{m}$		
			585 infl.	587
520 infl.	534 m	510 infl.		
480 infl.	490 infl.		490 s	493
	464 vs			
	450 vs	445 s	450 infl.	450
425 s	420 w		425 s	430

w: weak, m: medium, s: strong, v: very, infl.: inflection

(1) Present specimen

(2) Saponite (FARMER, 1958)

(3) Iron-rich saponite (unpublished)

(4) Nontronite, Spokane, USA

(5) Nontronite (FARMER and RUSSELL, 1964)

の晶洞中には鉄サポナイト,緑泥石,緑泥石一サポナイ ト混合層鉱物などの緑色粘土鉱物が広域的かつ多量に生 じている(金原・下田,1972;金原,1975;吉村ほか, 1975).一方問題の試料を産した森山火山岩類は上記の場 合とは異なり,いわゆるグリーンタフ層よりは新しい船 川階~天徳寺階のもので,岩質も緻密な石英安山岩であ る.

すでに述べたように、本試料は従来報告された鉄サポ ナイトとは明らかに異なった性質を示す部分が多い.ま た Supo (1950)により報告された花岡鉱山産鉄モンモリ ロナイトおよび KoHYAMA et al. (1973) により報告され た大谷産 iron-rich smectite, iron-poor smectiteとも異な る性質を有する.一方従来報告されているノントロナイ トに類似した性質を有する部分もあるが,そうでない部 分もある.このように本試料は今までに報告されたこの 種の鉱物のいずれにも一致しないが,おおまかに見れ ば,鉄サポナイトとノントロナイトとの中間的な性質を 有する鉱物と考えてよい.

本試料の b 軸の 観 測 値 は 1.515×6 =9.090Å で, MacEwan (1961) に示された式を用いて化学組成から c 軸の大きさを計算してみると

di.亜群の場合

 $b(Å) = 8.92 + 0.06(Al^{1V}) + 0.09(Fe^{3+}) + 0.18(Mg)$

 $+0.27(Fe^{2+})$

=9.241Å

tri.亜群の場合

 $b(A) = 9.19 + 0.06(Al^{1V}) - 0.12(Al) - 0.06(Fe^{3+})$

 $+0.06(Fe^{2+})$

=9.111Å

となり、tri. 亜群を仮定した場合の方が観測値により近 い値になることがわかる.

結論として、本試料はノントロナイトと鉄サポナイト の中間的性質を有する鉱物であることが推定されるが、 これは tri. 亜群型鉄サポナイトが生成後風化 作 用 を 受 け、八面体層中の Fe^{3+} は Fe^{3+} に酸化され、かつ Mgお よび Fe^{3+} の一部が溶脱された結果、八面体層に defect が生じたことによるものと考えられる.

(受付:1974.12.5日;受理:1974.12.21日)

文 献

- FARMER, V. C. (1958) The infra-red spectra of talc, saponite, and hectorite. *Miner. Mag.*, vol. 31, p. 829–845.
 - and Russell, J. D. (1964) The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta*, vol. 20, p. 1149–1173.
- 長谷紘和・平山次郎(1970) 五城目地域の地質.
 46p.,地域地質研究報告(5万分の1地質図幅),地質調査所.
- 金原啓司・下田 右(1972) 秋田県仁別産枕状溶 岩中の鉄サポナイトおよび緑泥石―サポナ イト不規則型混合層鉱物. 粘土科学, no. 12, p. 133-141.
- (1975) 秋田県太平山地域の新第三紀層
 中に見られる緑泥石,サポナイトおよび緑
 泥石一サポナイト規則型混合層鉱物.須藤
 俊男教授退官記念論文集,p. 42-47.
- Kohyama, N., Shimoda, S. and Sudo, T. (1973) Iron-rich saponite (ferrous and ferric forms). *Clays Clay Minerals*, vol. 21, p. 229– 237.

MAC EWAN, D. M. C. (1961) Montmorillonite min-

39---(39)

erals, in Brown, G., ed., The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Mineralogical Society, London, p. 143– 207.

- Мгүамото, N. (1957) Iron-rich saponite from Maze, Niigata Prefecture, Japan. *Miner. Jour.*, vol. 2, p. 193–195.
- NAGELSCHMIDT, G. (1938) On the atomic arrangement and variability of the members of

the montmorillonite group. Miner. Mag., vol. 25, p. 140-155.

SUTO, T. (1950) Iron-montmorillonite from the Hanaoka mine, Akita Prefecture. Proc. Japan Academy, vol. 26, p. 91–95.

吉村尚久・金原啓司・田中重明・伊藤信雄・若林茂 敬(1975):グリーンタフ層中の鉄サポナ イト.須藤俊男教授退官記念論文集, p.115 -122.