

宇久須鉾山産軽量骨材原料中のシリカ鉱物について SILICA MINERALS IN THE LIGHTWEIGHT AGGREGATES FROM UGUSU DEPOSIT

宇野 泰章*

By Yasuaki UNO

1. はじめに

伊豆半島西海岸に位置する宇久須鉾山の珪石はガラス製造用および軽量骨材の原料として利用されている。

珪石は純度の高いシリカ鉱物よりなるが、一般の珪砂やチャート質珪石と異なり、元来シリカ鉱物をほとんどあるいは全く含まない中性の火山岩が熱水変質作用を受けた結果、高シリカ質の珪石を生じたという点に特徴がある。このような生成条件の特徴は構成鉱物の結晶学的性質にも反映していると考えられる。すなわちこれらの珪石は化学反応性や熱的性質において珪砂やチャートを源岩とする他の珪石とは異なる特質を有するため、その利用にあたってはシリカ鉱物の諸性質を十分に把握する必要があると思われる。

本稿においては宇久須珪石鉱床から採取した骨材原料中の石英の結晶度とその化学的・熱的性質の関係について検討した結果を報告する。

2. 珪石鉱床の母岩と変質帯

宇久須珪石鉱床は、第三紀中新世の湯ヶ島統に属する安山岩および石英安山岩を主とする火山岩類が強酸性の熱水により変質作用を受けた結果生じたもので、鉱床中心部に珪化帯があり、その周辺に明ばん石や各種の粘土鉱物（パイロフィライト、カオリン鉱物、スメクタイト、セリサイト、緑泥石等）を含む大規模な変質帯を伴っている（図1）^{1, 2)}。珪化帯は多孔質の珪石よりなるが、母岩の火山岩類にはこのような孔隙は認められないので、熱水変質の過程で母岩中の物質の著しい溶脱により孔隙が生じたと考えられる。変質帯には石英、クリストバライト、鱗珪石等の各種のシリカ鉱物が産出するが、このうちクリストバライトと鱗珪石は変質帯の周辺部の粘土化帯にのみ産し、中心部の珪化帯には存在しない。一方石英は変質帯の全域にわたって広く産出する（図2）。珪化帯の中心付近の珪石はほとんど石英のみからなるが、その周辺部においては明ばん石や酸化鉄の含有量が比較的多くなり、品位が低くなる。

鉱床の母岩には前述のように安山岩と石英安山岩の二種があり、このうち安山岩は石英を全く含まないが、石英安山岩は石英の斑晶を含む。安山岩を母岩とする珪石中の石英は極めて細粒（径20 μ m程度以下）であるが（口絵写真1）、石英安山岩を母岩とする珪石中の石英は細粒のものと肉眼的に識別できる程度の粗粒のもの二種があり、後者は母岩中の斑晶がそのまま残存したものであると思われる。顕微鏡下での観察によれば斑晶の形態は一般に不規則であるが、まれに六角状の外形を示す場合があり、これは高温型石英の仮像であると思われる。斑晶石英は形態の如何によらずすべて丸みを帯びている場合が多く、熱水変質の過程で結晶の辺縁が部分的に溶脱されたことを示している（口絵写真1）。

3. 珪石の化学組成

変質帯の母岩と珪化帯中心部の珪石の化学分析結果（湿式分析法による）を表1に示す。母岩には安山岩および石英安山岩の二種のものがあるので、その各々につき

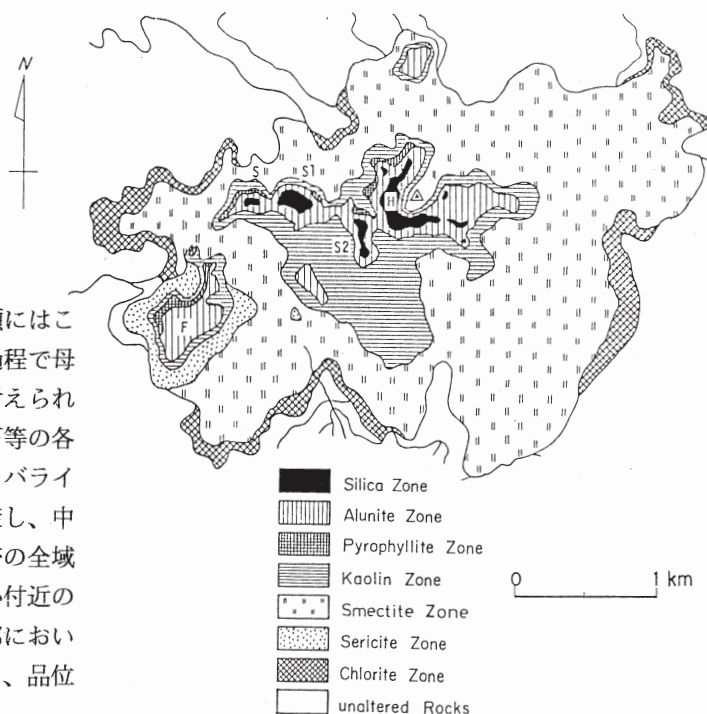


図1 宇久須珪石鉱床周辺の変質帯

s: 西豆鉾体, s1: 第一芝山鉾体, s2: 第二芝山鉾体
H: 八向鉾体, F: 深田明ばん石鉱床

*名古屋工業大学 地学教室 助教授（〒466 名古屋市昭和区御器所町）

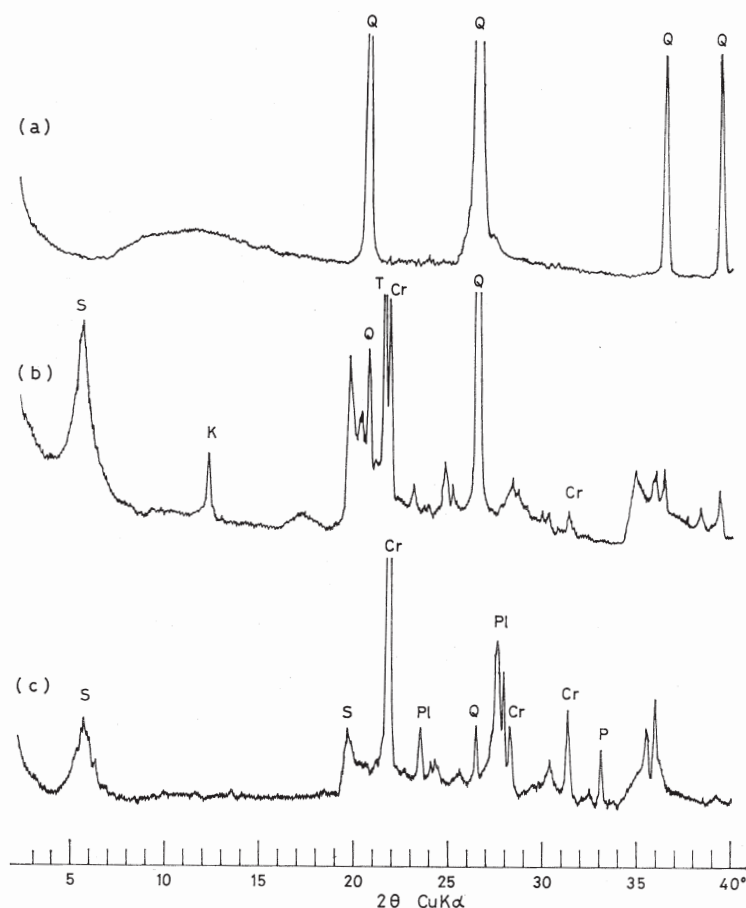


図2 珪石試料のX線回折像

(a): 珪化帯、(b), (c): 粘土化帯の試料

Q: 石英、Cr: クリソバライト、T: 鱗珪石、S: スメクタイト、K: カオリナイト、Pl: 斜長石、P: 黄鉄鉱

表1 珪石およびその母岩の化学組成

	安山岩 同・珪石		石英安山岩 同・珪石	
SiO ₂	62.19	98.24	70.23	98.40
TiO ₂	0.78	0.22	0.36	0.18
Al ₂ O ₃	13.91	0.70	13.66	0.81
Fe ₂ O ₃	6.48	0.01	1.45	0.01
FeO	2.64	0.13	2.38	0.06
MnO	0.31	0.00	0.21	0.00
MgO	2.66	0.00	2.84	0.00
CaO	5.18	0.03	0.41	0.04
Na ₂ O	1.32	0.00	1.76	0.01
K ₂ O	0.13	0.00	1.70	0.01
H ₂ O ⁺	3.66	0.13	3.11	0.13
H ₂ O ⁻	0.40	0.42	1.05	0.40
CO ₂	0.39	0.00	0.36	0.00
Total	100.05	99.88	99.52	100.05
Sp. Gr.	2.67	2.23	2.57	2.30

組成を比較した。母岩と珪石の組成を比較すると、珪化帯ではSiO₂以外の成分のほとんどが除き去られていることがわかる。SiO₂以外の成分のうち量的に最も多いのはAl₂O₃であるが、1%以下の少量に過ぎない。またこれに次いで量の多いのはTiO₂であり、これは珪石中にルチル(金紅石)の微結晶が存在する事実に対応している。表1には母岩および珪石の比重の測定値(孔隙を含む見かけの比重)を合わせて示してあるが、母岩の比重が通常の安山岩や石英安山岩の値より小さいのは、母岩自体がプロピライト化作用を受けており、沸石や緑泥石等の変質鉱物を含むためであろう。また珪石の比重は約2.2~2.3であり、通常の石英の比重(2.65)より小さいが、これは前述のように珪石が極めて多孔質であるためであると考えられる。熱水的作用により物質の大幅な移動が生じていることが明らかであるが、この変質作用により母岩の容積に変化が生じたか否かを次の方法で検討した。母岩の石英安山岩とその変質により生じた粘土化帯および珪化帯の岩石を多数採取し、それぞれの試料の切片を作り、その切断面

に識別される石英斑晶の数を計測した。図3はそれぞれの岩石中の斑晶の頻度分布を示している。母岩、粘土化帯および珪化帯のいずれについても切片上の単位面積当

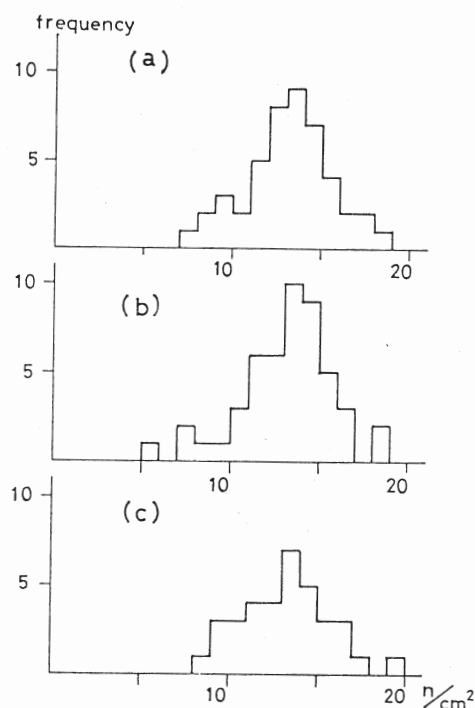


図3 母岩と変質岩中の石英斑晶の頻度分布
(a): 母岩、(b): 粘土化帯の岩石、(c): 珪化帯

たりの斑晶の数は 1cm^2 当たり14個が最も頻度が高く、類似の頻度分布を示すことがわかる。この事実は熱水変質の過程で岩石の容積には大きな変化はなく、ほぼ一定の体積を保ったままの状態では化学成分の除去または付加が行われたことを示している。

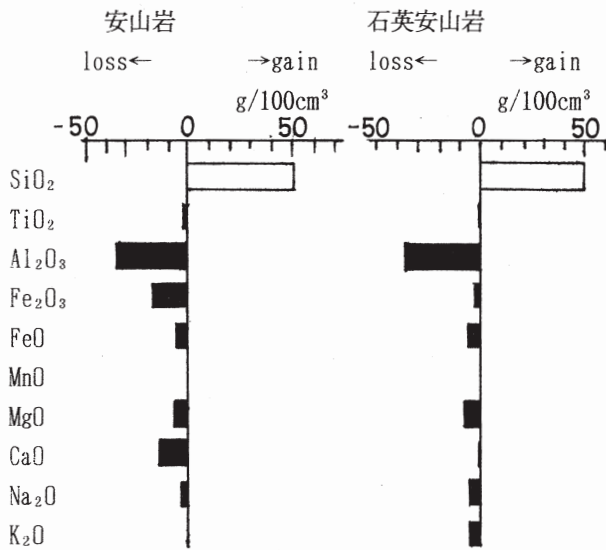


図4 母岩に対する珪石の化学組成の増減

行われたことを示している。これに基づいて母岩と変質岩の各々の、単位容積当たりの化学成分の量を相互に比較することができる。その結果、図4に示すように、珪化帯の岩石は母岩と比較して SiO_2 が著しく付加され、一方 SiO_2 以外の主要な成分が大幅に除去されたことが明らかになった。珪石に付加された SiO_2 は、珪化帯の下盤の熱水の通路に当たる岩石から溶脱されたものが再沈殿したものであろう。斑晶石英は前述のように高温型石英の仮像を示すものがあることから明らかなように、高温のマグマから直接析出したものである。従って斑晶石英と石基部の石英とは全く異なった生成過程により生じたことになる。

以上のように、珪石中の石英には成因的に二種のものがあり、その結晶度には差異があることが明らかになった。これらの石英の結晶度と化学組成の関係を検討するため、EPMAにより元素分析を行った。口絵写真1に示した石英の斑晶とその周囲の細粒の石英粒子の各々について広域分析によりSi, Al, Fe, Tiを定量した(同写真3, 4に示す)。Siが圧倒的に多い物質をEDXにより分析する場合、Alのような軽元素の分析値が微妙に影響を受ける可能性があるため、ここでは標準試料としてブラ

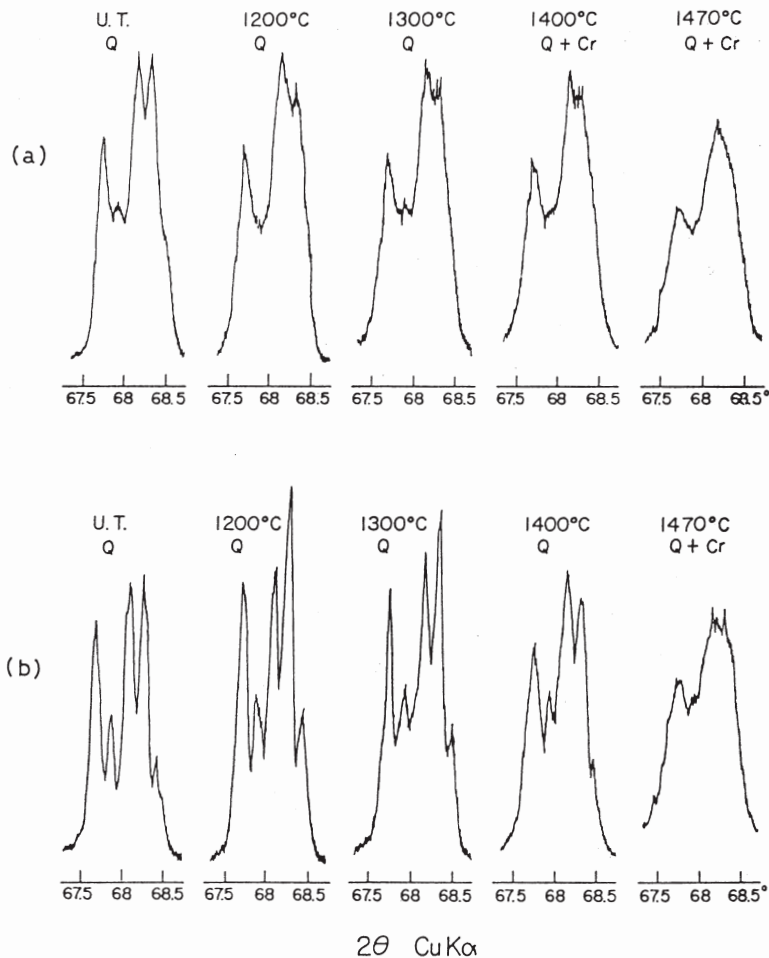


図5 加熱に伴う石英のX線回折像の変化

(a):石基部、(b):斑晶

ジル産石英の結晶面と、同じ石英の切断面とを上記の珪石試料と同様の方法で研磨したものについて分析を行い、比較検討した。その結果斑晶石英はブラジル水晶と全く差異のない組成を示したが、石基部の石英には約0.4%のAlが含まれることが明らかになった。

3. 骨材中の石英の結晶度と熱的性質

前記のように珪石中の石英を成因的に大別すると、源岩中に斑晶として存在していたものと、熱水変質の過程で石基部の造岩鉱物やガラスからAl, Mg, Ca, Feなどが溶脱されてシリカのみが残存し、石英に変化したものの二種があることが明らかになった。珪石の構成要素としては前者が圧倒的に多い。本稿ではこの細粒の石英と斑晶部の石英の結晶度の差異を検討した。斑晶石英は偏光顕微鏡下では母岩中の石英と大差のない外観を呈するが、後者は粒子が極めて細かいのみならず、直交ニコルによる観察では同じ粒子の内部でも消光位が一樣でなく、いわゆる波状消光が顕著であり、結晶の内部構造が乱れた状態にあることを示している（口絵写真1）。

石英の結晶度を表す指標として、X線粉末回折像における $2\theta=67\sim69^\circ$ （対陰極Cu）の範囲のいわゆる五重線のピークの分離を示す数値が用いられる³⁾。斑晶および石基部の石英をそれぞれ個別に採取し、粉碎したものと、それらを所定の温度に加熱したもののX線粉末回折パターンを図5に示した。同図から明らかなように斑晶部の石英は五重線が明瞭に分離しており、結晶度が高いことを表している。これに対して石基部の石英はピークの分離が不明瞭であり、特に1.37Å付近のピーク（最も高角側のピーク）はほとんど識別出来ない。また同図に示すように、これらの試料を加熱すると斑晶石英の結晶度は1400℃付近までは大幅な変化はなく、1470℃においてクリストバライトに転移する。これに対して石基部の石英は加熱と共に著しく結晶度が減少し、1400℃前後ですでにクリストバライトへの転移が始まることが明らかになった。

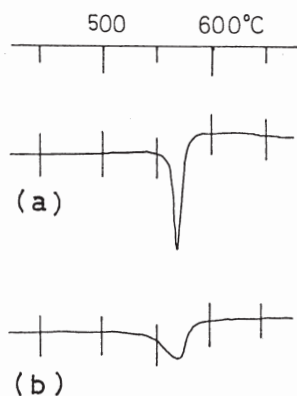


図6 珪石中の石英のDTA曲線 (a):斑晶、(b):石基部

斑晶と石基部の石英につき示差熱分析 (DTA)を行ったところ、両者のDTA曲線には著しい差異が認められた。石英は573℃で低温型 (α 型) から高温型 (β 型) に転移し、これに伴いDTA曲線に吸熱ピークを生ずることが知られている。図6に示すように斑晶の石英は573℃にシャープな吸熱ピークを生ずるのに対して、石基部の石英はほぼ同じ温度領域に吸熱ピークを生ずるものの、そのピーク強度は弱く、またその形状は極めてブロードであり、転移が一定の温度範囲にわたって緩やかに進行することを示している。

5. 考察

安山岩のような中性の火山岩にはシリカ鉱物は存在しない。このような岩石が熱水変質作用を受けて珪石を生ずる場合、母岩中の斜長石、輝石やガラス質の石基からAl, Fe, Mg, Ca等が溶脱されて無定形のシリカの沈殿を生じたものと思われる。実験的にも、溶液からの析出においては直接クリストバライトのようなシリカ鉱物が生ずる例はほとんどなく、一旦無定形シリカの状態を経てこの無定形シリカが地質学的時間の経過と共にクリストバライトになり、さらに石英に変化していくものと考えられている⁴⁾。この変化の反応速度は反応温度が高い程速やかに進行する⁵⁾。熱水変質作用の過程においては変質帯の中心部は周辺部と比較して高温であったと考えられるので、珪化帯の鉱石中の無定形シリカは速やかにクリストバライトに変化し、一方変質帯周辺部のシリカは変質温度が比較的低かったためクリストバライトから石英への変化が充分には進行せず、その結果多くのクリストバライトが残存していると解釈することができる。つまり前述のように変質帯の中心部と周辺部においてシリカ鉱物の種類が異なる事実は、変質帯の温度分布に対応していると考えてよい。また珪石中の細粒の石英には微量のAlが含まれることが明らかになったが、珪石中の石英が上記のように無定形シリカの状態を経て生成されたものとすればその化学組成は純粋な SiO_2 ではなく、不純物を含むことは当然予想されることである。石英型の結晶構造を有する化合物において、 SiO_2 にAl, Mg, Liなどを広いモル分率にわたって固溶するケースがあることは合成実験により確かめられている^{6, 7)}が、この場合AlやMgのモル分率に応じて格子定数 a_0 が著しく変化し、また固溶比が適当な値となるとき α - β 転移が判別し難くなることが報告されている^{8, 9)}。本稿で検討した石基部の細粒の石英の α - β 転移が不鮮明になることや、さらに通常の石英と比較してより低い温度でクリストバライトへの転移が生ずる事実は、結晶構造の不完全性によると同時に、化学組成の不純さ、とくにAlの固溶の結果であると考えられる。以上のように宇久須結晶鉱床中の石英は通常の石英と比較してより反応性に富むものであり、

化学組成においても、またその熱的性質においても通常の石英とは異なる特質を有するものであることが明らかになった。

謝 辞

本稿をまとめるに際して、珪石のEPMA分析につき鉄道総合技術研究所の立松英信次長ならびに同無機材料研究室の佐々木孝彦氏に大変お世話になった。記して厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Iwao, S.: Silica and Alunite Deposits of the Ugusu Mine; A Geothermal Consideration on an Extinct Geothermal Area in Japan, Japan. J. Geol. Geogr., 33, 131-144, 1962.
- 2) Uno, Y.: Rock Alteration and Formation of Clay Minerals in the Ugusu Silica Deposit, Izu Peninsula, Japan, Clay Sci., 6, 9-42, 1982.
- 3) Murata, K. J. and Norman, II, M. B.: An Index of Crystallinity for Quartz, Am. J. Sci., 276, 1120-1130, 1976.
- 4) Heydemann, A.: Untersuchungen über die Bildungs-

bedingungen von Quarz im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 250°C, Beitr. Miner. Petrogr., 10, 242-259, 1964.

- 5) Mizutani, S.: Transformation of Silica under Hydrothermal Conditions, J. Earth Sci. Nagoya Univ., 14, 56-88, 1966.
- 6) Skinner, B. J. and Evans, Jr., H. T.: Crystal Chemistry of β -spodumene solid solutions on the Join $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 , Am. J. Sci., 258-A, 312-324, 1960.
- 7) Schulz, H., Hoffmann, W. and Muchow, G. M.: The Average Structure of $\text{Mg}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})$, a Stuffed Derivative of the High-quartz Structure, Zeitsch. Kristal., 134, 1-27, 1971.
- 8) Schreyer, W. and Schairer, J. F.: Metastable solid solutions with quartz-type structures on the join SiO_2 - MgAl_2O_4 , Zeitsch. Kristal. 116, 60-82, 1961.
- 9) Uno, Y., Kohyama, N., Sato, M. and Takeshi, H.: Formation of Quartz-type Phases during High-temperature reactions of Montmorillonites, Proc. Intern. Clay Conf. Denver, 66-70, 1987.