

宇久須鉍山産気泡軽量コンクリート原料中のCa型 明ばん石の産状と組成

MODE OF OCCURRENCE AND COMPOSITION OF Ca-BEARING ALUNITE IN AERATED LIGHTWEIGHT
CONCRETE RAW MATERIALS IN THE UGUSU MINE, IZU PENINSULA, JAPAN

宇野泰章*・佐々木孝彦**・立松英信***

by Yasuaki UNO, Takahiko SASAKI and Hidenobu TATEMATSU

1. はじめに

明ばん石はアルカリおよびアルミニウムを含む含水硫酸塩鉱物で、硫酸酸性の熱水的作用により生じた岩石の変質帯に産する。わが国では熱水性の珪石鉱床、ろう石鉱床やカオリン鉱床などに伴って産出する例が多いが、伊豆半島の宇久須珪石鉱山に付随する明ばん石鉱床はこのようなタイプの鉱床の最も大規模なものとして知られている¹⁾。通常、明ばん石はK、Naなどのアルカリを含むが、宇久須産明ばん石中には通常のアルカリ型明ばん石の他に相当量のCaを含有するタイプのものが存在することが明らかになった。これらの明ばん石は主に気泡軽量コンクリート(ALC)原料として利用されており、その化学組成、とくにCaとK、Naの組成比はコンクリートの性質にも影響を与えると思われる。本稿ではこれらの明ばん石の化学組成および光学的、X線の、熱的性質など鉱物学的性質と鉱床中での産状との関係について考察した結果を報告する。

2. 明ばん石の稼行状況と産状

宇久須珪石鉱山は元来板ガラス原料の採掘を目的として開発されたものであるが、現在では軽量コンクリート原料および断熱建材用の微粉珪砂の生産が主体となっている。本鉱山の開発の歴史は古く、既に大正年間よりガラス原料のため、珪石の採掘が開始されていた²⁾。前述のように宇久須珪石鉱床の周囲には明ばん石帯が伴っているが、宇久須地域の西部に隣接する深田地区にはより大規模な明ばん石鉱床が発達している。この深田明ばん石鉱床は昭和10年代にアルミニウム精錬の原料とする目的で採掘が開始されたが、終戦までに本格的な精錬に至ることなく戦後開発が中止されている。一方、宇久須鉍山

においては当初はガラス原料としての利用が主体であったため明ばん石を含む鉍石(珪石としては低品位)の採掘量は多くはなかった。しかし、その後建材用への利用が増加するにつれて明ばん石の採掘量が増加し、大量に採掘される状況に至っている。

明ばん石の主な用途は、前述の気泡軽量コンクリート(ALC)原料の他にセメント混和材やサイジング材の原料などに利用されている。そのうちとくにALCの原料としては他に代替品がなく、宇久須珪石がその特性からほぼ独占的に使用されている。ALCは珪石と石灰より生成されるトバモライトより構成されるが、通常の珪石・珪砂は単独ではトバモライト生成量が少ないため、ALC用原料としては不適當である。宇久須珪石中のシリカ鉱物(主に石英よりなるが、一部にクリストバライトおよび鱗珪石を含むものがある)は先に報告したように結晶度が低く^{1) 2)}反応性に富み、また共生鉱物として明ばん石を含むためトバモライトの生成が促進され、ALC原料としては極めて良好である。セメント用混和材としては宇久須明ばん石鉍を添加することに

表1 宇久須鉍床の母岩の化学組成

	安山岩	石英安山岩
SiO ₂	62.12 %	70.23 %
TiO ₂	0.78	0.36
Al ₂ O ₃	13.91	13.66
Fe ₂ O ₃	6.48	1.45
FeO	2.64	2.38
MnO	0.31	0.21
MgO	2.66	2.84
CaO	5.18	0.41
Na ₂ O	1.32	1.76
K ₂ O	0.13	1.70
H ₂ O ⁺	3.66	3.11
H ₂ O ⁻	0.40	1.05
CO ₂	0.39	0.36
Total	100.05	99.52

*名古屋工業大学社会開発工学科教授

(〒487 名古屋市昭和区御器所町)

**鉄道総合技術研究所材料技術開発推進部

主任技師(〒185 国分寺市光町2-8-38)

***鉄道総合技術研究所企画室 次長

(〒185 国分寺市光町2-8-38)

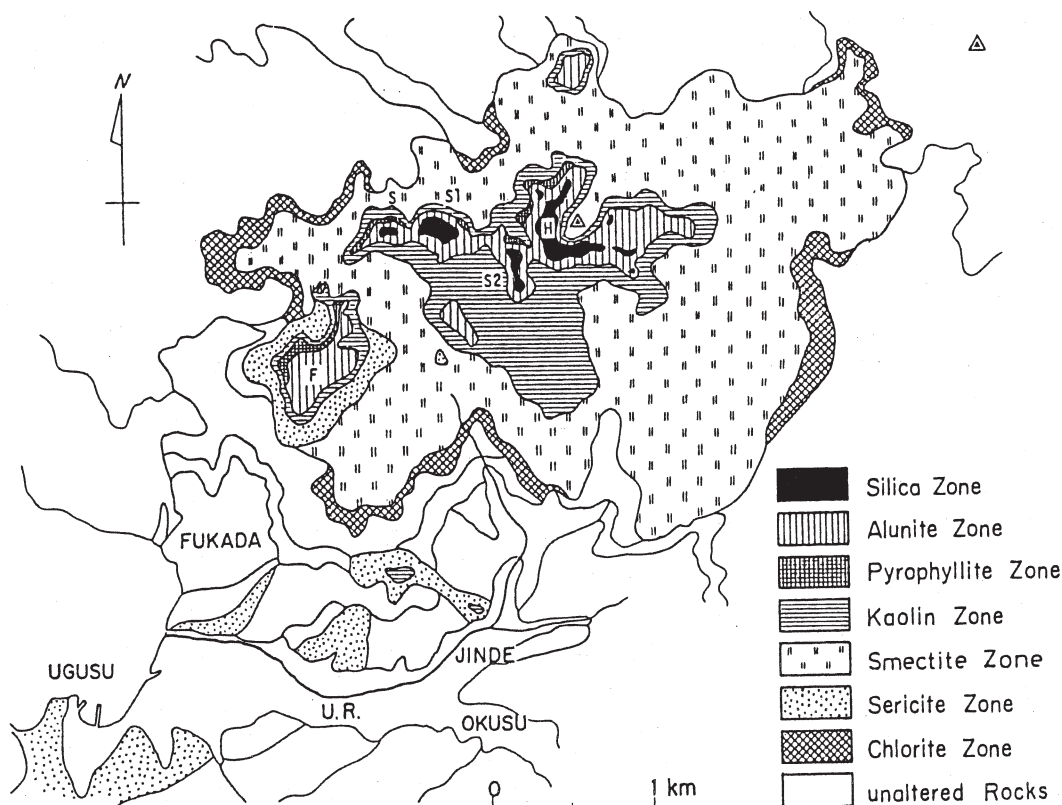


図1 宇久須鉱山と母岩の変質

S : 西豆鉱体, S1 : 第一芝山鉱体, S2 : 第二芝山鉱体
H : 八向鉱体, F : 深田明ばん石鉱床

より急結性、作業性向上などの効果が認められる。一方、サイジング材としては珪石、珪砂に明ばん石を混合することにより、収縮量が減少し、より耐久性に富むものが得られることが知られている。

宇久須鉱床に伴う熱水変質帯の産状および変質鉱物の共生関係については既に報告した^{3) 4)}。宇久須鉱床は中新世～鮮新世の火山岩類が後火山作用に伴う強酸性の熱水による変質作用を受けて生成されたものである。変質帯の中心部には純度の高いシリカよりなる珪化帯が分布し、その周辺に明ばん石帯が、さらにその外側にパイロフィイト、カオリン鉱物、スメクタイト、雲母粘土鉱物、緑泥石などを含む粘土化帯が広がっている(図1)。

変質帯の源岩は主に中新世の湯ヶ島統の変朽安山岩類と石英安山岩類であり、一部に中新世の白浜統の石英安山岩、鮮新世の小下田安山岩および棚場安山岩が含まれている。安山岩類と石英安山岩類の化学組成には表1に示すように顕著な差異が認められる。前者は後者と比較してシリカにより乏しく、全鉄に富む。また前者は後者よりCaが多く、Kは少ない。このような母岩の組成の違いに応じて熱水変質帯中での鉱物の共生関係にも

差異が認められる。

3. 試料および実験法

明ばん石族の鉱物の組成は一般式 $RA_3(SO_4)_2(OH)_6$ で表される。ここでAはAlまたは三価のFeで占められ、Alよりなるものを明ばん石グループ、Feよりなるものを鉄明ばん石グループとよぶ。資源鉱物として活用されるのは前者である。また上式のRは通常KおよびNaで占められ、両者は一連のシリーズを作る。

表2 明ばん石属鉱物の組成

alunite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
natroalunite	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
natrojarosite	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
ammoniojarosite	$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
minamiite	$(Ca, Na, K)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$

鉄明ばん石グループではRを NH_4 、Pbなどが占め占めるタイプの鉱物も知られている(表2)。

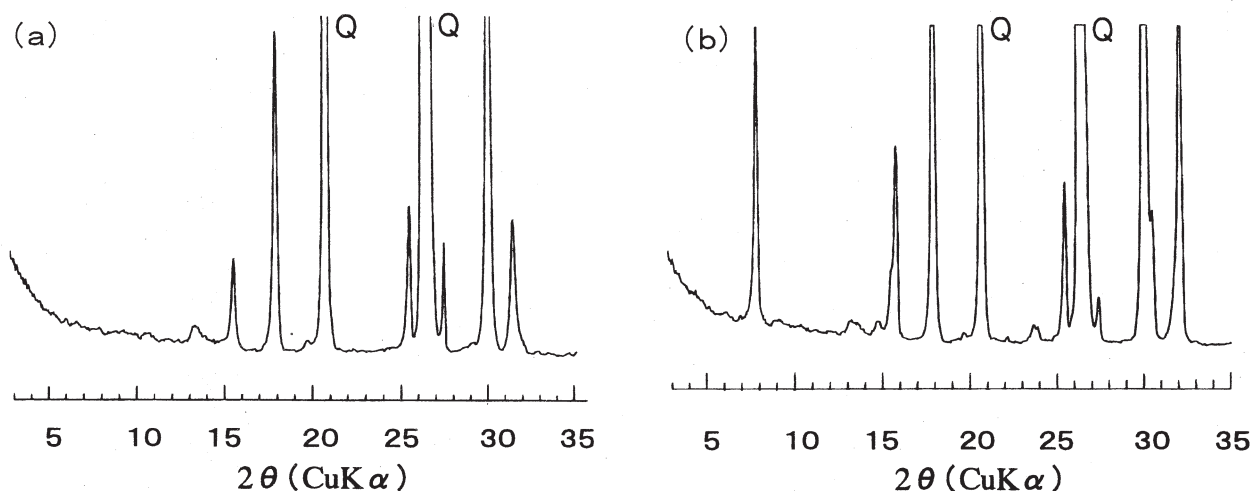


図2 明ばん石のX線回折図 (a): K-Na 型, (b): Ca 型, Qは石英。

一方 Oosaka ら⁵⁾は草津白根山の火山岩の変質帯から明ばん石の R の一部が Ca で置換されたタイプタイプの鉱物（上の組成式にて $2Ca > (K+Na)$ となるもの）を見出し、これを、minamiite と命名した。この Ca 型明ばん石は C 軸方向に長周期構造を有する。この種の明ばん石は産出が極めて稀であり、これまで他にはほとんど報告例がない。著者は宇久須鉱床中から X 線のおよび光学的に Ca 型明ばん石と同定されるタイプの試料を見出した。このような Ca 型明ばん石は鉱床中での産出箇所が比較的限定されており、中新世の湯ヶ島統の安山岩を母岩として変質作用を受けた鉱石中に産する例が多い。これらの試料につき EPMA 分析と SEM 観察、X 線回折試験、偏光顕微鏡観察と分散染色法による光学的測定、熱分析を行った。X 線粉末法および熱分析による試験では、純粋な明ばん石試料を必要量だけ集めるのは困難であるため、珪石混じり明ばん石をそのまま粉碎して使用した。また EPMA 分析および SEM 観察には肉眼およびルーペにより明ばん石の自形の結晶が識別できる試料の表面部分を用いた。同じ試料の薄片を製作し、偏光顕微鏡観察に供した。分散染色法による観察は、明ばん石の微細な結晶を細いピンセットの先端でデッキグラス上にかき落とし液浸観察を行った。

4. 結果と考察

宇久須鉱山産明ばん石試料の XRD パターンを図 2 に示す。本地域には同図 (a) に示すような通常の K-Na タイプの明ばん石も産するが、一方 (b) に示すような回折パターンを示す明ばん石も少なからず産出する。Ca 型明ばん石は C 軸方向に長周期構造を有するため、 $11.3 \text{ \AA}$ に (003) の明瞭な回折ピークを生ずることから通常のアルカリ型明ばん石

と識別することができる。

EPMA により求めた明ばん石結晶の化学組成より構造式 $(Na,K,Ca)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ を求めた。図 3 は構造式に占めるアルカリ (K+Na) と Ca の関係を表している。試料 (A) はアルカリの原子比がほぼ 1.0 であり通常の K-Na 型明ばん石の端成分に近い組成を有している。またこの試料は分析箇所による組成の差が小さくほぼ均質な組成の結晶よりなることを示している。試料 (B) も K-Na 型の端成分に近い組成を有し、(A) と同様に結晶中の分析箇所による組成の差が小さいが (A) と比較してややアルカリの量が少ない。一方これらに対して、試料 (C) は K-Na のアルカリ型の端成分から Ca 型の端成分に近い範囲にわたって、組成が幅広く変化している点が大きく異なる。すなわちこの試料はアル

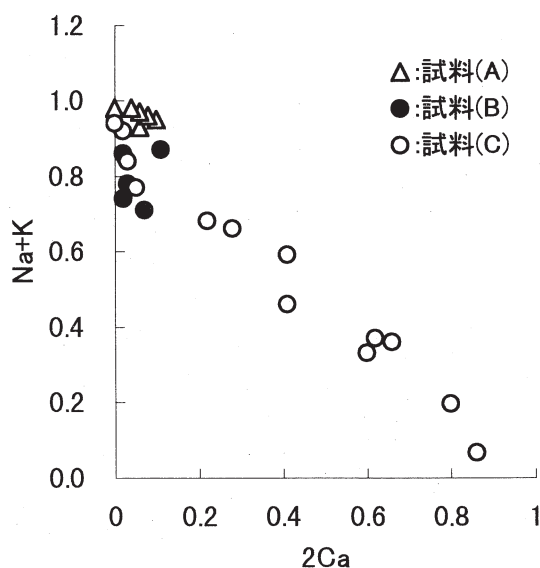


図3 明ばん石中の K+Na/ Ca

カリ型明ばん石と Ca 型明ばん石の連続固溶体よりなるとみなされる。また、この試料では単一の結晶内においても組成が一様ではなく、同じ結晶の部でアルカリと Ca の組成比が変動していることが明らかになった。走査型電子顕微鏡による結晶形態の観察によれば写真 1 に示すように K-Na 型の試料 (A) および (B) には六角偏平状の形態が明瞭に認められる。一方 Ca 型の試料 (C) は長柱状のブロックをなす形態のものが多く、形態的に顕著な差異がある。

明ばん石は六角偏平状の結晶形態を有しており偏光顕微鏡下で結晶の微粒子を観察すると、六角状の形態が認められる。この場合結晶軸の C 軸をスライドガラスに垂直にした状態で結晶が配列するため偏光顕微鏡の直交ニコル下では一見光学的等方体に類似の外観を呈する。薄片による観察では、細い短冊状ないし針状の形態を示し、伸長方向の光学性は負である (写真 2-a)。この伸長方向は a_1 、 a_2 、 a_3 軸面に平行な方向であり、従ってこの結晶の光学

性は正であることを示す。一方 Ca 型明ばん石 (同 c) も外観はこれと大差ないが、K-Na 型のものと比較してやや幅広い矩形のものが多く、またその内部ではレターデーションがかなり不均一である。これは単一の結晶内部において部分的に組成の異なる箇所がある可能性を示すものである。Ca 型明ばん石は K-Na 型明ばん石より高い屈折率を有する。この差異は写真 2 に示す分散染色法を用いた観察により明瞭に識別される。同写真 (d) ~ (f) はすべて同じ屈折率 (1.580) の浸液を用いた分散染色写真であるが、(d) および (e) の試料は浸液よりわずかに屈折率が低いため青色に発色し、(f) の試料 (Ca 型) は屈折率が浸液より高いため赤色に発色する。光学的異方体においては結晶学的方位が異なれば屈折率が異なり、従って分散染色の色調も異なるが、ここに示す (f) の試料では同じ結晶粒子の内部において部分的に赤に発色する箇所と青に発色する箇所が認められる。つまり Ca 型明ばん石においては単一の結晶の内部に部分的に屈折率を異

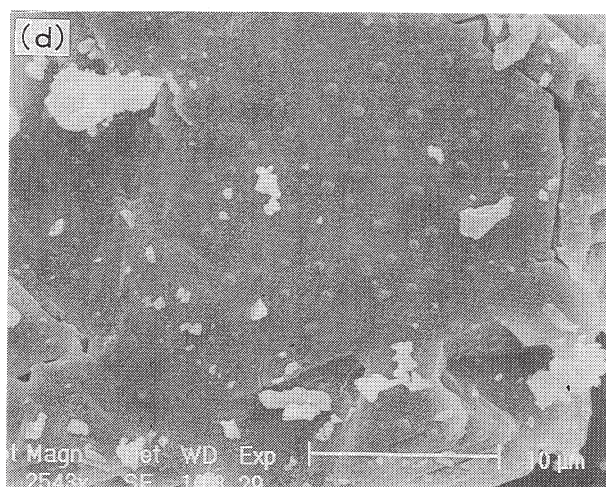
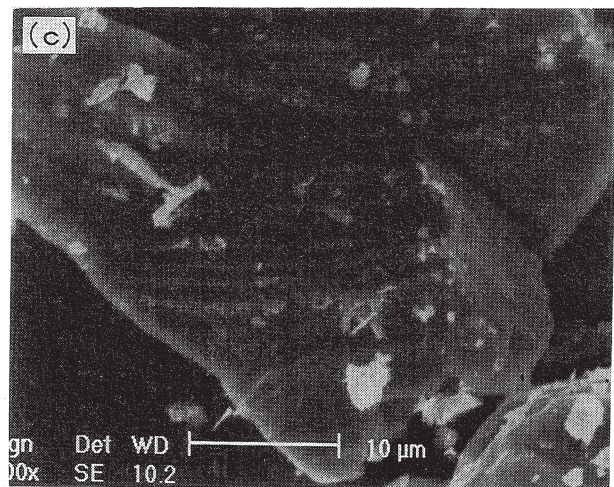
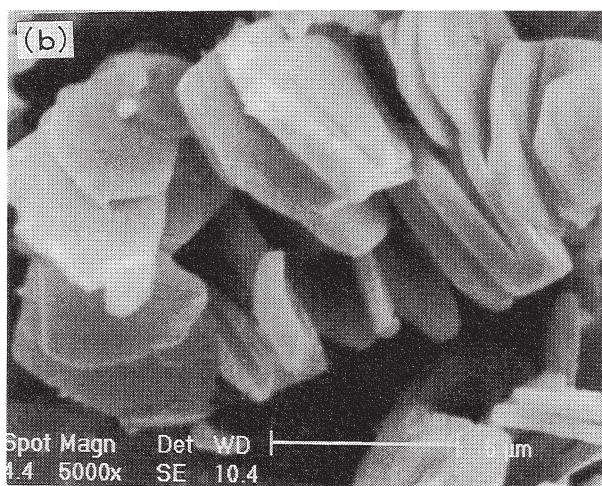
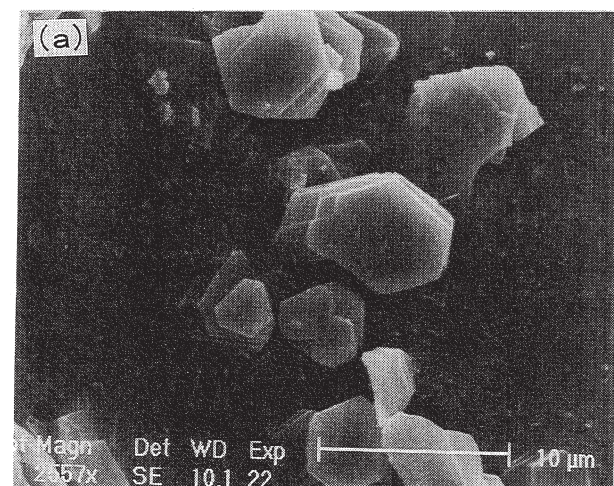


写真 1 明ばん石の走査電子顕微鏡写真

(a) : K-Na 型 (b) : 同左 (c) : Ca 型 (d) : 同左

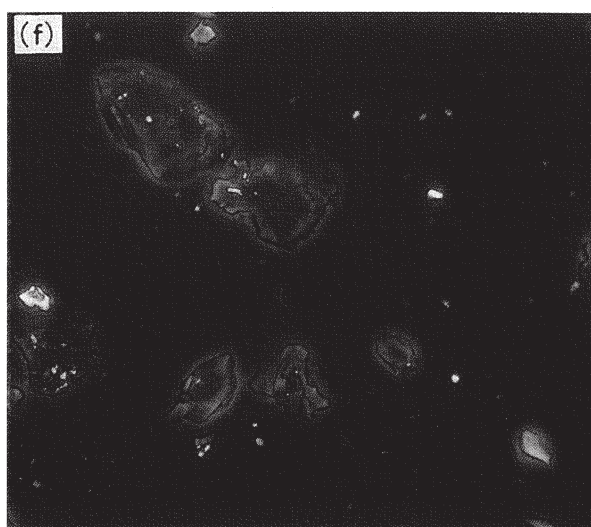
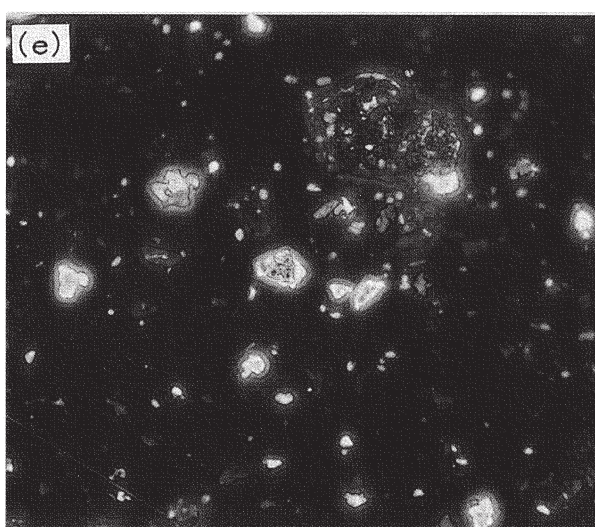
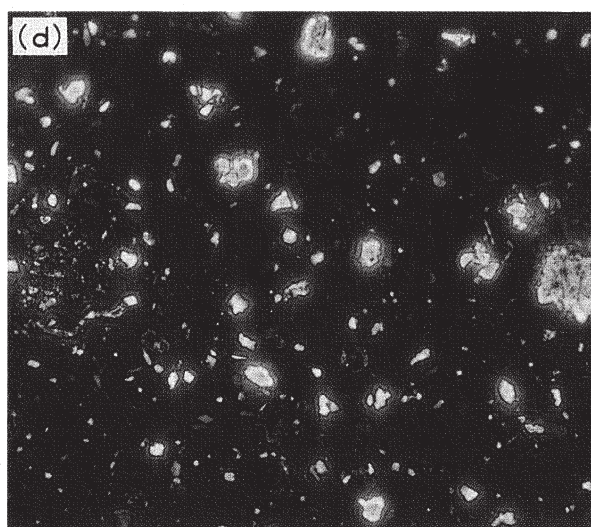
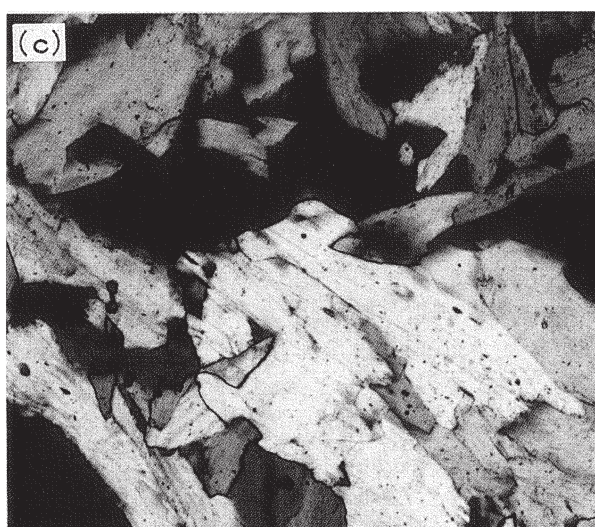


写真2 明ばん石の偏光顕微鏡写真(a~c) と分散染色写真(d~f)

(a)・(b)・(d)・(e): K-Na 型試料 (c)・(f): Ca 型試料 スケール間隔は 10 μ m



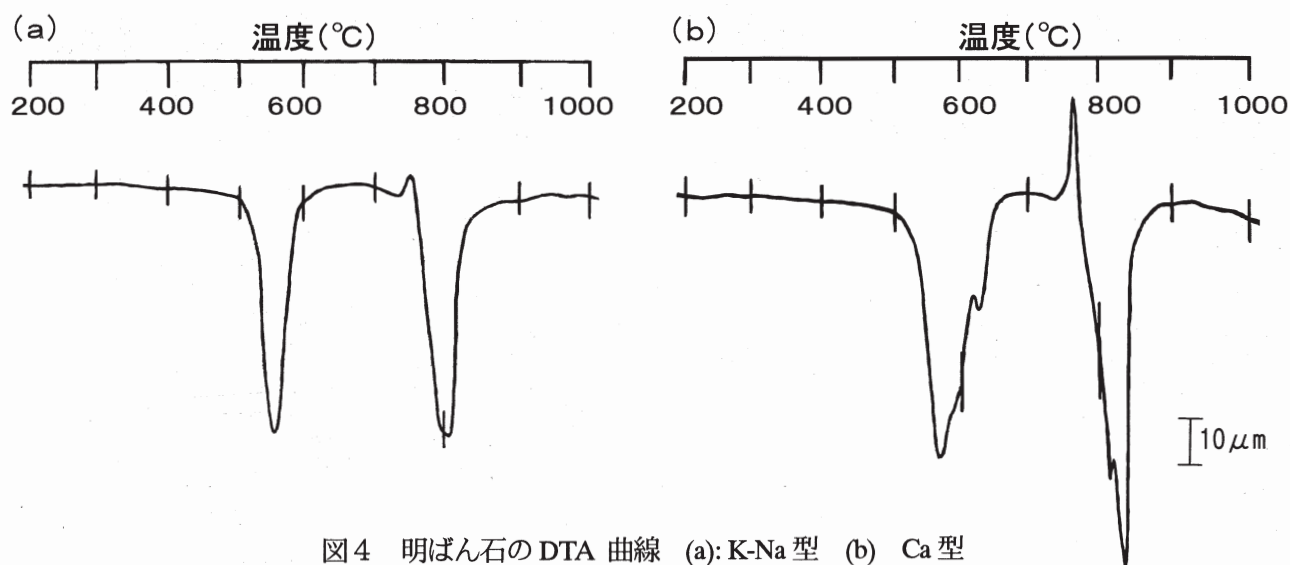


図4 明ばん石のDTA 曲線 (a): K-Na 型 (b) Ca 型

にする箇所が存在することを示している。明ばん石の示差熱分析曲線を図4に示す。K-Na 型（同図a）は 550°C 付近に吸熱、750°C 付近に発熱、810°C 付近に吸熱ピークを有する。これらのピークはそれぞれ水の解離と無水明ばんの生成、硫酸アルカリおよび硫酸アルミの結晶化、無水硫酸の解離とγアルミナの生成に対応すると考えられる^{6)~8)}。一方 Ca 型（同図b）の試料もこれに対応する吸熱および発熱ピークを有するが、そのピーク温度はいずれも K-Na 型より高い。また水の解離に対応するピークは 570~610°C に三重のピークを示す点が前者と大きく異なっている。

以上のように本地域に産出する明ばん石には K-Na 型のものとは Ca 型のものがあり、それぞれX線の、光学的、熱的性質や結晶形態に明瞭な差異を有することが明らかになった。鉱床中での明ばん石の分布域と源岩の種類には対応関係が認められる。珪石帯および明ばん石帯の岩石は著しい溶脱作用を受けて源岩の組織はほとんど残存していないが、石英安山岩を母岩とする鉱石中には石英の斑晶(X線的には低温型石英であるが、外形は高温型石英の自形の結晶形態を示す)が認められるので、安山岩を母岩とする鉱石と識別できる。K-Na 型明ばん石は石英安山岩を源岩とする箇所により多く生成されている傾向があり、また多くの場合その周辺部に絹雲母を含む粘土化帯を伴っている。これに対して Ca 型明ばん石は少なくとも母岩が同定される箇所においては安山岩質の岩石中に生じており、またそれに近接してカオリナイト帯およびス멕タイト帯を伴っている。以上のように鉱床生成時の母岩の化学組成の差異、とくに Ca と K+Na の組成比の違いより、このように組成の異なる明ばん石が生成されたと考

えられる。

参考文献

- 1) S. Iwao : Silica and alunite deposits of the Ugusu mine; a geochemical consideration on an extinct geothermal area in Japan, Japan. J. Geol. Geogr. , 33, pp.131-144, (1962)
- 2) 加賀谷文治郎:伊豆宇久須明ばん石鉱床について 日本鉱業会誌, 51, pp.109-117, (1935)
- 3) Y. Uno : Rock Alteration and Formation of Clay Minerals in the Ugusu, Silica Deposit Izu Peninsula, Japan Clay Science, 6, pp.9-42, (1982)
- 4) 宇野泰章:宇久須鉱山産軽量骨材原料中のシリカ鉱物について, 建設用原材料, 2 巻, pp.31-35, (1992)
- 5) J. Ohsaka · J. Hirabayashi · K. Okada and R. Kobayashi : Crystal structure of minamiite, a new mineral of the alunite group, Am. Miner. 67, pp.114-119, (1982)
- 6) R. Parker : Isomorphous substitution in natural and synthetic alunite, Am. Miner. 47, pp.127-136, (1962)
- 7) M. A. Kashkai and I. A. Babaev : Thermal investigation on alunite and its mixtures with quartz and dickite, Miner. Mag. 37, pp.128-134, (1969)
- 8) S. Tsutsumi : Thermal studies of the alunite natroalunite series, (K,Na)Al₃(SO₄)₂(OH)₆, Proc. 5th Intern. Conf. Thermal Analysis, pp.456-459

(1998年6月3日受付 7月9日受理)