

# 中華人民共和国河南省南部および陝西省南東部における長繊維状 パリゴルスカイトの産状とその鉱物学的性質について

## Occurrences and Mineralogical Properties of Long-fibrous Palygorskite from Southern Henan Province and Southeastern Shanxi Province, China

坂本尚史<sup>1)</sup>・地下まゆみ<sup>1)</sup>・後内貴胤<sup>2)</sup>・王 濱濱<sup>1)</sup>・安藤生大<sup>1)</sup>

Takabumi SAKAMOTO<sup>1)</sup>, Mayumi JIGE<sup>1)</sup>, Takatsugu USHIROUCHI<sup>2)</sup>, Binbin WANG<sup>1)</sup>  
and Takao ANDO<sup>1)</sup>

パリゴルスカイトは吸着性、レオロジー特性、触媒活性などに優れた繊維状形態を有する Mg-Al 系粘土鉱物である。従来、堆積性で短繊維状のパリゴルスカイト(商品名アタパルジャイト)が利用されてきた。近年、中国における長繊維状の試料の産出が明らかになり、アスベスト代替材料として輸入されるようになってきた。本報では、中国河南省南部と陝西省南東部における長繊維状パリゴルスカイトの産状を調査し、その鉱物学的性質について検討した結果について報告する。なお、不純物としてのアスベスト混入の可能性についても考察を行った。

### 1. はじめに

近年、我が国では建築材料などに用いられてきたアスベストによる健康被害が社会問題となり、工業原材料中のアスベスト含有の規制が行われるようになってきた。アスベストは、安価で強度、耐熱性、耐摩耗性、吸音性、絶縁性などに優れた材料であったため、その代替材料の開発が急務となっている。

パリゴルスカイトは、アスベストの代替材料として有用とされる繊維状形態の粘土鉱物であるセピオライトと同様

に四面体シートの頂点方向の周期的な逆転によるリボン構造を持つ繊維状形態の粘土鉱物である<sup>①)</sup>。セピオライトにおいては、八面体陽イオンがほとんどマグネシウムにより占められるのに対して、パリゴルスカイトでは相当量のアルミニウムを含み、八面体位置に空所を含むのが特徴である。そのため、セピオライトと同様に優れた吸着性、レオロジー特性、焼結性などの特性の他に、触媒活性を有するため様々な分野で使用されている。近年、中国において長繊維状パリゴルスカイトの産出が確認され、その一部が我が国に輸入されるようになってきた。繊維状鉱物はアスベスト代替天然材料として注目されており、パリゴルスカイトはこれまでのところ不純物としてのアスベスト混入が見られないことから、特に優れた代替物質として利用が進みつつある。

パリゴルスカイトは我が国では比較的珍しい鉱物であるが、諸外国では堆積性のものを中心として、米国<sup>②)</sup>、オーストラリア<sup>③)</sup>、中国<sup>④)</sup>などに大規模な鉱床が存在し、商業

1) 千葉科学大学危機管理学部環境安全システム学科  
*Department of Environment System Science, Faculty of  
Risk and Crisis Management, Chiba Institute of Science*

2) 昭和KDE株式会社新商品開発部  
*New Material Development Div, SHOWA KDE CO., LTD.*  
(2007年9月28日受付、2007年11月21日受理)

的な生産が行われている。これらの堆積性パリゴルスカイトは、繊維長が数 $\mu\text{m}$ 程度と短く、繊維は肉眼的にはほとんど認められないものである。しかし、産出例は多くないものの、肉眼的に繊維状形態が認められる長繊維状パリゴルスカイトの産出が知られている。

近年、中国の各地で長繊維状パリゴルスカイトの産出が知られるようになってきた。筆者らは、一昨年から昨年にかけて、各地の鉱山を訪問してその産状調査と試料採取を行っており、前報では貴州省における産状について報告した(坂本ら, 2006<sup>6)</sup>)。今回はその続報として、河南省および陝西省における産状ならびに鉱物学的性質について報告する。

## 2. 鉱床位置と周辺の地質概略

今回調査した鉱床は、中華人民共和国河南省南部の桐柏県および西峡県、ならびに陝西省南東部の丹鳳県の各1鉱山、合計3カ所である。これらの鉱床の位置を図1に示す。河南省桐柏県および西峡県は、それぞれ河南省南部の主要都市である南陽市の南東約110km、および西北西約115km程度に位置している。また、西峡県丹鳳県は、河南省と陝西省の県境の近くで、省都である西安市から東南東約140kmに位置している。

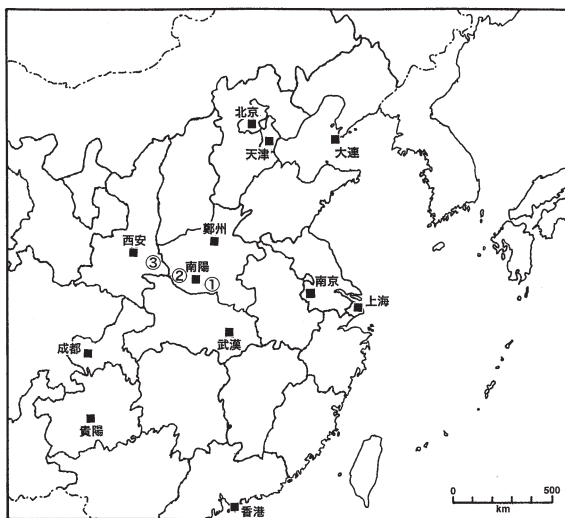


図1 調査した鉱山の位置

- ①: 河南省桐柏県パリゴルスカイト鉱山
- ②: 河南省西峡県パリゴルスカイト鉱山
- ③: 陝西省丹鳳県パリゴルスカイト鉱山

今回調査した鉱床は、地理的には河南省南部から陝西省南東部のほぼ連続した一帯に位置している。中国の地質図<sup>6)</sup>によれば、この一帯には片麻岩を主とする太古代(始生代)の登封層群および元古代(原生代)の併合層-桐柏層群が分布し、その中に同じ方向に伸びたドロマイト質石灰岩

が挟在している。さらに、部分的に燕山期もしくはパリスカン期(ともに白亜紀)の花崗岩類が貫入している。パリゴルスカイト鉱床は、大きく見るとこれらの一連の地層中に分布している。なお、河南省では長繊維状のセピオライトも産出する(坂本ら, 2006<sup>7)</sup>) が、地質的には同一の層準と思われる。

## 3. 産 状

### 3.1 河南省桐柏県毛集鎮螢石鉱山(図2、(1)~(3))

河南省桐柏県の北東部には、花崗岩質岩石からなる丘陵地帯があり、その一部に螢石を目的とした鉱山が散在する。今回調査したパリゴルスカイトを産出する螢石鉱山は、そうしたものの内の一つで最も大規模なものである。現在採掘している坑道は縦坑を簡易リフトで30m程度下ったところからほぼ東西方向に掘削されている。以前は横坑もしくは斜坑で採掘していたらしく、近くに閉鎖された坑口が残っていた。坑道は花崗岩中に発達した幅50cm~1m程度の螢石脈に沿って掘削されており、螢石脈の中心部ならびに花崗岩との境界部に沿って白色~ピンク色の粘土が生成している。これらの粘土は、肉眼的に白色繊維状を呈するパリゴルスカイト、繊維は観察されず白色~ピンク色~黄緑色粘土状をなすもの、ならびに両者の混合物であった。パリゴルスカイト試料は坑内で水に浸った状態では柔らかな綿状を示すが、乾燥するとやや厚みのある山皮状に変化する。粘土脈自体の幅は数cm~30cm程度と思われるが、現在採掘済みの坑道の延長が250m程度あり、さらに延長方向に発達しているものと考えられることから、相当量の鉱量が期待される。また、今回調査出来なかった周辺にある他の螢石脈からもパリゴルスカイトが産出する可能性も高いことから、今後継続的にかかなりの量のパリゴルスカイトが得られることが期待できる。なお、すでに螢石を目的として鉱山の開発が進んでいることから、坑口まで大型トラックが出入りでき、鉱石の輸送は極めて容易である。

### 3.2 河南省西峡県双龍茶葉パリゴルスカイト鉱山(図2、(4)および(5))

西峡県双龍茶葉のパリゴルスカイト鉱山は西峡市の北20kmほどの位置にあり、ダムによってせき止められた人造湖の支流に沿った尾根の南斜面に位置している。川面からの高さは20m程度である。周辺は花崗岩ないし片麻岩が分布しており、坑口付近は花崗岩質であるが、坑道内部には石灰岩が認められる。地表部の観察では花崗岩質岩石の割れ目を充填するようにパリゴルスカイト脈が走っている。パリゴルスカイト脈は幅20~30cmの白から淡褐色を呈し、比較的塊状で肉眼的には繊維はあまり認められないものの、不純物、特に粘土の混入が少ないように思われる。

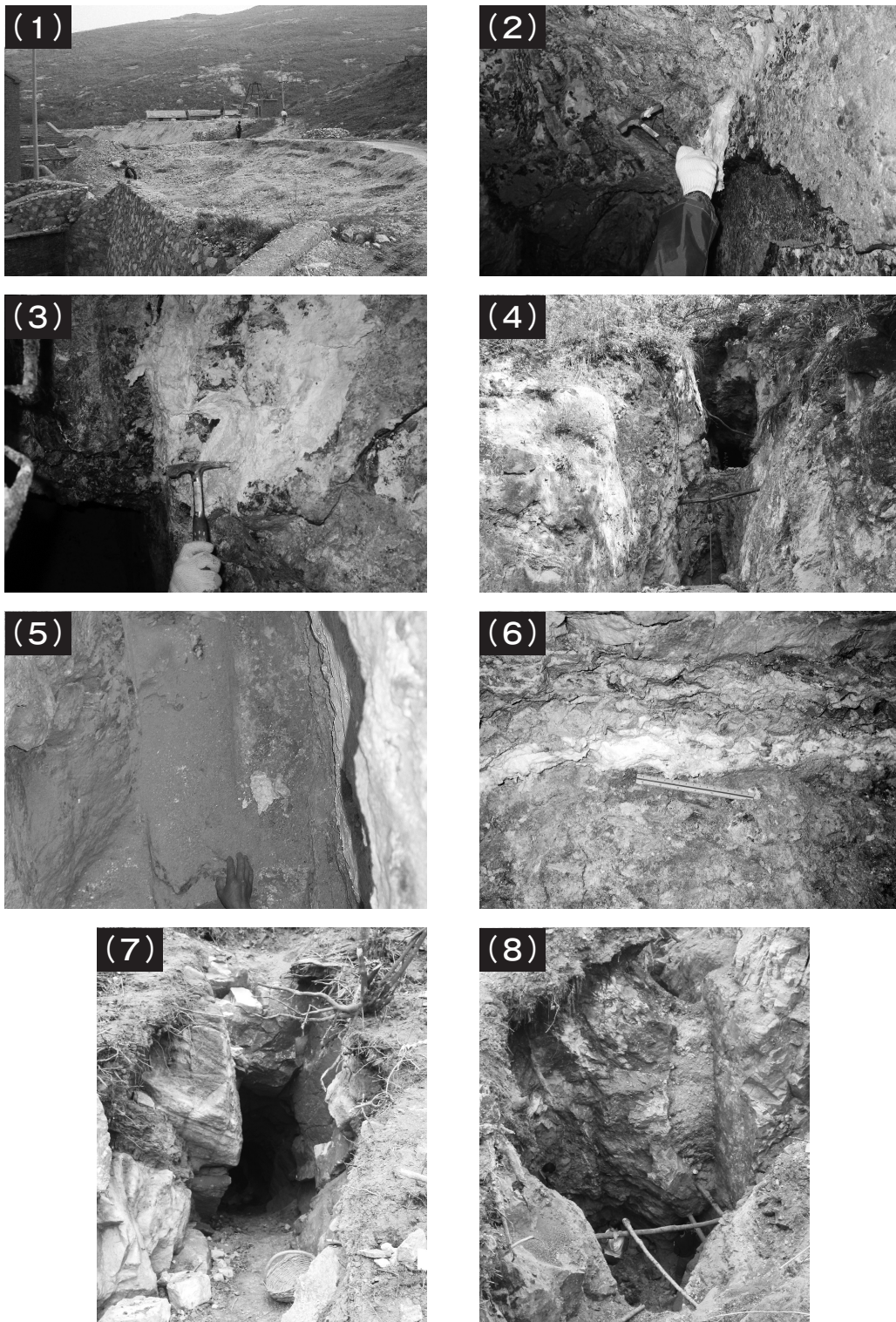


図2 パリゴルスカイト鉱床の外観とパリゴルスカイトの産状

- |                                |                            |
|--------------------------------|----------------------------|
| (1) 河南省桐柏県パリゴルスカイト鉱山の外観        | (2) 河南省桐柏県パリゴルスカイト鉱山の坑内産状  |
| (3) 河南省桐柏県パリゴルスカイト鉱山の坑内産状      | (4) 河南省西峽県パリゴルスカイト鉱山の坑口    |
| (5) 河南省盛況県パリゴルスカイト鉱山の産状 (手の部分) | (6) 陝西省丹鳳県パリゴルスカイト鉱山坑道Aの産状 |
| (7) 陝西省丹鳳県パリゴルスカイト鉱山坑道Aの坑口     | (8) 陝西省丹鳳県パリゴルスカイト鉱山坑道Bの外観 |

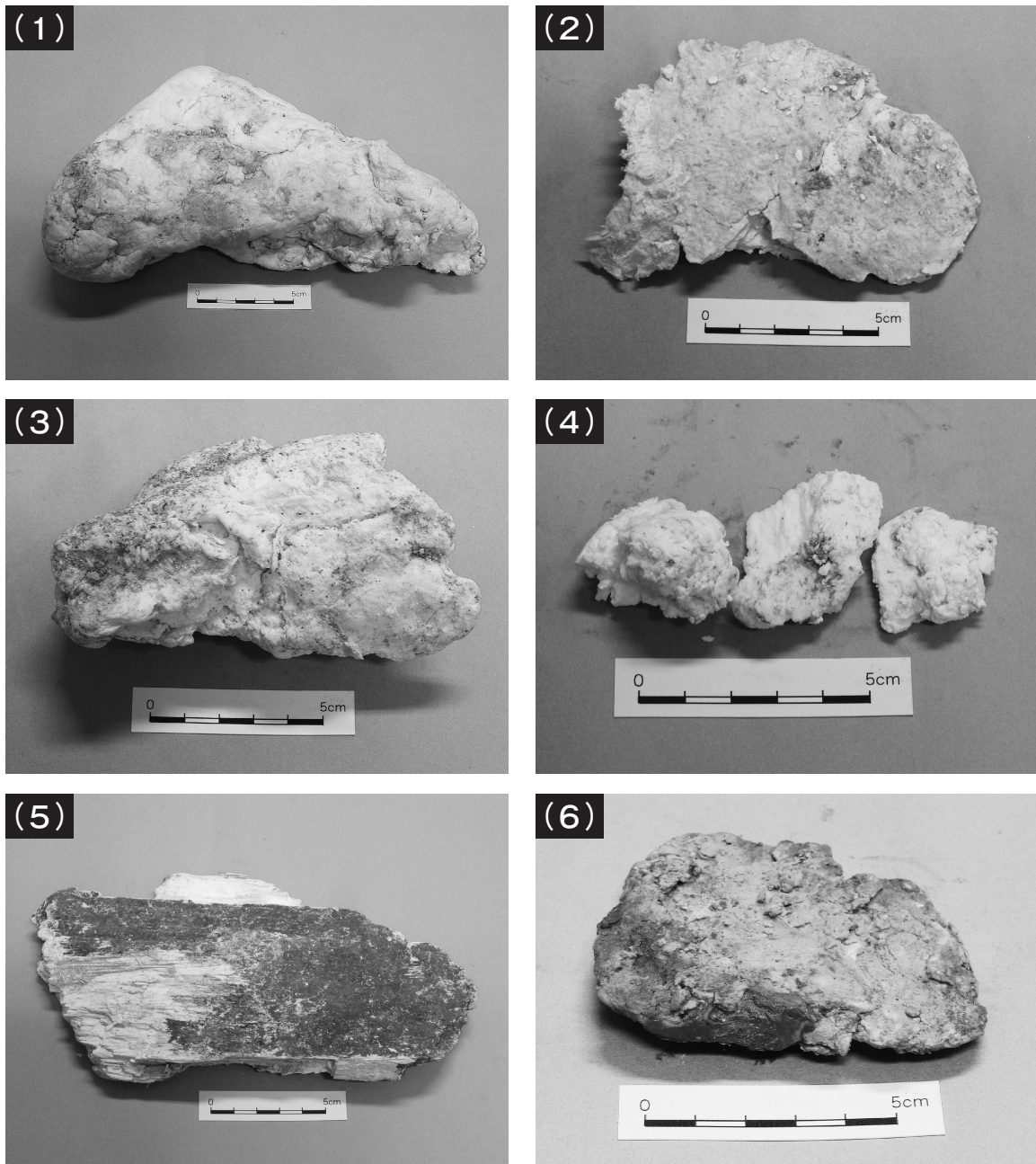


図3 採取したパリゴルスカイト試料

- |                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| (1) 河南省桐柏県パリゴルスカイト鉍山坑内採取試料  | (2) 河南省桐柏県パリゴルスカイト鉍山坑外採取試料  |
| (3) 河南省西峡県パリゴルスカイト鉍山坑内採取試料  | (4) 陝西省丹鳳県パリゴルスカイト鉍山坑道A採取試料 |
| (5) 陝西省丹鳳県パリゴルスカイト鉍山坑道B産出試料 | (6) 陝西省丹鳳県パリゴルスカイト鉍山坑道A粘土試料 |

脈の方位は走向が N10°E、傾斜はほぼ垂直であった。脈方向に上下数カ所の坑道が掘られており、多くは水平であるが中には垂直方向に掘り下げた坑道も見られた。坑道は高さ2m、幅1m程度であり、奥行きはせいぜい10m程度であった。坑内でパリゴルスカイト試料数点を採取した。

本鉍山は斜面の低い位置にあり、軽自動車の通行できる道が近く、鉍石の運搬が容易なのが特徴である。現場で確

認した脈は1本のみであるが、先に報告した貴州省パリゴルスカイト脈に比べて、脈幅はかなり厚く、奥行きも深いようで、今後開発が進むとかなりの鉍量が期待できそうである。

### 3.3 陝西省丹鳳県庾家嶺パリゴルスカイト鉍山 (図2、(6)～(8))

丹鳳県庾家嶺のパリゴルスカイト鉱山は陝西省南東部の町、丹鳳市の北方20kmほどの位置にあり、標高2000mほどのほぼ東西方向に連なる尾根の頂上付近にある。脈の方位は走向N60-70°Wを基本とし、傾斜はほぼ垂直である。周辺にはかなりの数のパリゴルスカイト脈があり、尾根を挟んで両側に十数カ所の堀跡が点在している。多くは小規模のもので地表から脈に沿って掘り進み、パリゴルスカイトが無くなるか、もしくは壁面が崩れやすくなったところで終わっているように見受けられた。比較的大規模なものは、現在採掘中の北斜面にある2カ所と、南斜面のすでに採掘を終了した1カ所である。なお、麓から尾根に登る道筋にもパリゴルスカイトの細脈が散見された。

周辺の地質は主として片麻岩もしくは花崗岩が分布している。前述の西峽県のパリゴルスカイト鉱山とは、省は異なるものの連続した同一の地質帯に位置している。鉱山周辺には石灰岩もしくはドロマイトが分布しており、パリゴルスカイト脈は片麻岩もしくは花崗岩と石灰岩類の境界部に発達しているように見受けられた。

今回調査した坑道は、尾根の北斜面に新しく掘削された坑道（坑道A、図2(7)）と、尾根のほぼ頂上付近の少し前から採掘されてきた坑道（坑道B、図2(8)）の2カ所である。坑道Aでは、大理石化したドロマイト中に高さ2m、幅1m程度で奥行き10m程度の水平の坑道が掘られており、その正面付近に幅20-30cm程度のパリゴルスカイト脈が分布している。現地で確認された脈は1本のように、肉眼的には繊維は認められず、粘土状で白色、黄褐色、淡黄色、淡青色などの色調が見られた。また、周辺からは褐色-灰褐色を呈する粘土が相当量認められた。現場の坑夫の話では、きれいな白色のパリゴルスカイトが産出するのはこの坑道だけとのことであった。

坑道Bは坑道Aから50mほど離れた位置にあり、直径10mほどの垂直に掘り下げられた縦穴の坑道で、壁面に数本のパリゴルスカイト脈が観察された。今回見られたのは幅1cm程度のものではあったが、以前には幅20cm程度のものが採掘されたとのことであった。この坑道から得られるパリゴルスカイトは明瞭な繊維状を示すのが特徴で、特に集荷場に集められたものではその傾向が顕著であった。今回得られた試料でも、その特徴は認められた。母岩は坑道Aと同様に大理石化したドロマイトであるが、その粒度は大きめであった。採取した試料の外観は粘土（土壌）に汚染されて褐色であるが、内部はかなり白色である。なお、坑道周辺にもパリゴルスカイトの細脈が多数観察された。

一つの坑道（堀場）から得られる鉱量はさほど多くないと考えられるが、周辺に多数の堀場があり、全体的にはかなりの鉱量があるものと思われ、これまでも相当量のパリゴルスカイトが採掘されたように、今後の開発が期待される。ただし、かなり高い尾根筋にパリゴルスカイト脈があるため、大規模な採掘、運搬は難しいように感じられた。

## 4. 鉱物学的性質

### 4.1 肉眼観察

今回報告するパリゴルスカイトは、従来工業的に広く利用されている堆積性で粘土状概観を呈する短繊維状の試料と異なり、肉眼的に繊維状形態の認められる山皮状、木片状、ないしは山コルク状を呈するもので、前報<sup>6)</sup>で報告した貴州省産の試料に極めて類似する概観を示すものである。

図3(1)および(2)は河南省桐柏県産の試料で、前者は坑内で採取したもので白色繊維状を呈し水を含んだ柔らかい綿状を示している。しばしば白色の粘土状物質を含んでいた。後者は坑外の集荷場で採取した試料で、乾燥して山皮状を示すが、表面に淡緑色の粘土状物質が付着している。図3(3)は河南省西峽県産の試料で、全体として白色塊状を示すが肉眼的に繊維状形態が観察される。また、方解石の結晶を含んでいる。図3(4)-(6)に示す試料は陝西省丹鳳県産の試料である。(4)は前述の坑道Aの白色脈から採取したもので、やや硬質な白色繊維状を示す。(5)は工場で採取した坑道Bで産出した木片状を示す試料で、やや単褐色を呈するものの、中国各地で産出する長繊維状セピオライトに酷似する試料である。(6)はパリゴルスカイト脈の近くの淡灰色粘土脈から採取した試料で、部分的にパリゴルスカイトと思われる繊維を含むものの、全体的にはやや多孔質な粘土状の試料である。この他にも、より褐色に富む粘土脈も見られた。

### 4.2 X線回折

今回採取したパリゴルスカイト試料をX線回折で検討した。使用した装置は柵リガク製RINT2500型で、モノクロメータで単色化したCuK $\alpha$ 線を用いて、電圧40kV、電流200mA、スリット系1°-0.15mm-1°の条件で、2°/minの走査速度で測定を行った。

図4に肉眼的に不純物を含まない試料のX線回折パターンを示し、それから得られたX線粉末回折データを表1に示す。各試料ともパリゴルスカイトの特徴的な1.04、0.636、0.540、0.477nmの回折線が認められる。これらの回折線は鋭く、分離も良好で、極めて結晶度の高いパリゴルスカイトの特徴を示している。なお、図4(1)に示した河南省桐柏県産試料では、不純物として石英および少量のス멕タイトを、また、同図(2)の河南省西峽県産試料では方解石および少量の石英を含んでいる。

パリゴルスカイトには単斜晶系と斜方晶系のポリタイプの存在が知られている<sup>8)</sup>。特に、Chisholm(1990<sup>9)</sup>、1992<sup>10)</sup>は、これらのポリタイプ間のX線回折パターンに関して詳細な検討を行い、斜方晶系におけるb軸変位量や単斜晶系における $\beta$ 角の相違による複数のポリタイプが存在する可能性を指摘している。それらによれば、ポリタイプの判定はX線回折における0.47-0.41、0.33-0.30、および0.26

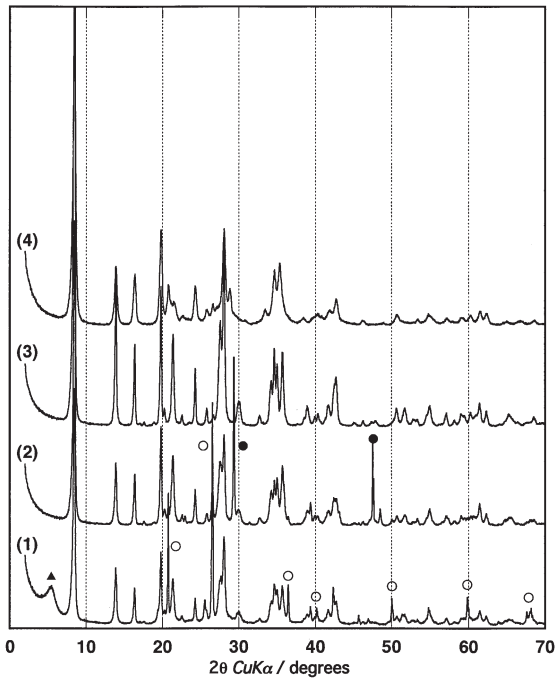


図4 パリゴルスカイト試料のX線回折パターン  
 (1) 河南省桐柏県産パリゴルスカイト試料  
 (2) 河南省西峡県産パリゴルスカイト試料  
 (3) 陝西省丹鳳県坑道A産パリゴルスカイト試料  
 (4) 陝西省丹鳳県坑道B産パリゴルスカイト試料  
 ○: 石英、●: 方解石、▲: スメクタイト

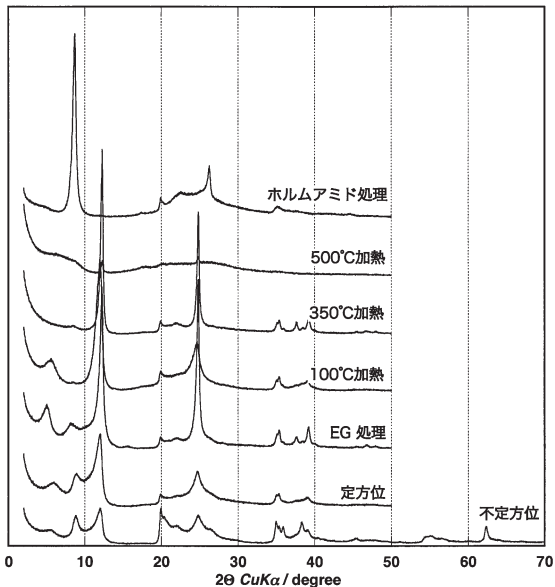


図5 河南省桐柏県パリゴルスカイト鉱山から産出した粘土の粘土フラクションのX線回折パターン

〜0.24nmの回折線から識別することが出来る。今回調査した3産地の試料に関しては、陝西省丹鳳県の坑道B産試

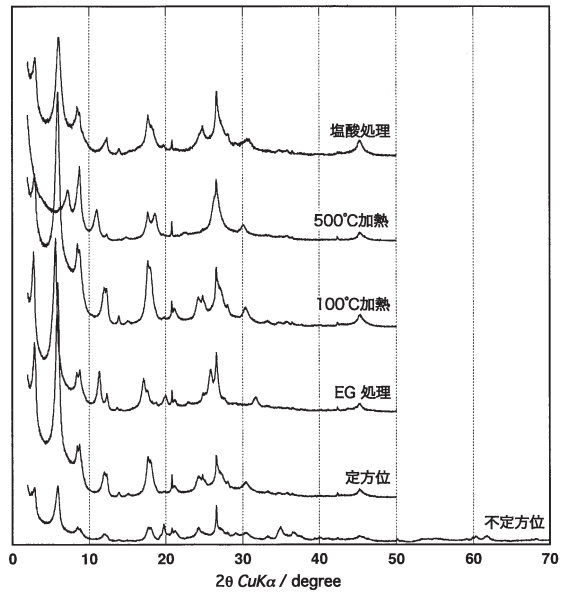


図6 陝西省丹鳳県パリゴルスカイト鉱山坑道Aから産出した粘土の粘土フラクションのX線回折パターン

料が斜方晶系を示し、他の試料は単斜晶系に属するものと判定される。

前述したように、今回調査したうちの2産地ではパリゴルスカイトに密接に伴って産出する粘土脈も観察された。パリゴルスカイトを工業的に利用する際には、混入する粘土鉱物種、特にアスベスト類の混入が問題になることが多い。そのため、水簸により純化した粘土フラクションについて、各種処理を施して粘土鉱物の同定を行った。図5に河南省桐柏県のパリゴルスカイトに伴う白色粘土のX線回折パターンを示す。未処理の定方位試料では、1.57、1.00、および0.736nmに底面回折線が認められる。なお、不定方位試料では060回折線が0.1487nmに認められ、di型の特徴を示している。1.57nmの回折線はエチレングリコール(EG)処理で1.7nmに移動し、100°C加熱では変化しないものの350および500°C加熱処理により1.0nmに移動することから、di型スメクタイトによるものと判別される。1.00nmの回折線はエチレングリコール処理で1.1nmに移動し、100°C以上の加熱処理で0.736nmに移動することからハロイサイトであると判別される。未処理の定方位試料で見られる0.736nmの回折線はホルムアミド処理で1.04nmに移動することから、カオリナイトではなく試料調製の段階で脱水したハロイサイトであると考えられる。従って、この白色粘土は、ハロイサイトを主とし、少量のdi型スメクタイトよりなるものであることがわかった。

一方、陝西省丹鳳県のパリゴルスカイトに伴う褐色粘土のX線回折パターン(図6)では、3.02、1.49、1.04、および0.735nmの底面回折線が認められる。水簸で除去できなかった石英を含むため不明瞭ではあるが、不定方位試料

表1 パリゴルスカイトのX線回折データ

Monoclinic System Polytype									Orthorhombic System Polytype					
(1)			(2)			(3)		(4)		(5)			(6)	
hkl	d (nm)	I/I <sub>0</sub>	d (nm)	I/I <sub>0</sub>	d (nm)	I/I <sub>0</sub>	d (nm)	I/I <sub>0</sub>	hkl	d (nm)	I/I <sub>0</sub>	d (nm)	I/I <sub>0</sub>	
			1.59	7 s					110	1.044	100	1.04	100	
110	1.034	100	1.04	100	1.04	100	1.04	100	200	0.636	13	0.636	20	
020	0.634	15	0.636	24	0.636	21	0.636	25	130	0.5395	9	0.539	17	
310	0.538	7	0.541	15	0.540	17	0.540	13	040	0.4466	20	0.447	32	
400	0.447	12	0.447	31	0.447	33	0.447	22	121	0.4260	22	0.427	10	
$\bar{2}11$	0.427	3	0.436	1	0.437	3	0.437	2	310	0.4129	2	0.412	6	
			0.426	53 q	0.426	5 q			131			0.392	1	
130	0.411	3	0.415	17	0.415	21	0.414	14	221	0.3679	15	0.366	12	
$\bar{3}01$	0.395	1	0.393	2	0.393	2	0.393	2	150	0.3440	2	0.344	2	
					0.386	2 c			231	0.3348	7	0.335	3	
$\bar{4}20$	0.366	4	0.365	10	0.365	11	0.366	9	400	0.3179	12	0.317	27	
330	0.345	1	0.348	9	0.344	3	0.345	3	321	0.3096		0.309	10	
			0.335	93 q	0.335	15 q	0.334	1 q	331	0.2889	4	0.2897	1	
$\bar{3}21$	0.335	2	0.323	16	0.322	19	0.323	16	231	0.2679	8	0.2674	3	
$\bar{1}31$	0.323	3	0.317	34	0.317	27	0.318	29	440	0.2589	10	0.2582	16	
					0.304	54 c			102	0.2567	12			
040	0.317	19	0.2972	4	0.2968	5	0.2970	4	161	0.2539	20	0.2535	18	
					0.2842	1 c						0.2339	2	
$\bar{2}31$	0.309	4	0.2731	2	0.2728	2	0.2733	2				0.2233	2	
$\bar{1}41$	0.2675	2	0.2617	9	0.2612	11	0.2615	7				0.2153	2	
440	0.2586	8	0.2586	16	0.2583	14	0.2586	12				0.2114	6	
050	0.2536	6	0.2559	10	0.2559	9	0.2560	7				0.1964	2	
012	0.2508	3	0.2512	18	0.2512	19	0.2512	12				0.1861	1	
			0.2461	16 q	0.2460	3 q						0.1800	3	
122	0.2341	2	0.2308	3	0.2309	4	0.2310	3				0.1714	1	
			0.2285	6 q	0.2285	6 c						0.1674	3	
800	0.2230	16	0.2240	6	0.2253	2	0.2253	1				0.1610	2	
							0.2232	2				0.1560	1	
132	0.2161	2	0.2164	4	0.2161	4	0.2164	3				0.1535	2	
$\bar{2}32$	0.2141	2	0.2131	14 q	0.2128	8 q						0.1506	3	
060	0.2113	6	0.2112	10	0.2111	9	0.2115	8				0.1487	2	
$\bar{3}32$	0.2076	1			0.2095	4						0.1433	1	
$\bar{7}31$	0.2029	2			0.2007	1	0.2011	1				0.1402	1	
			0.1984	4 q	0.1981	1 q						0.1368	1	
910	0.19645	1	0.1959	1	0.1959	1	0.1960	1						
			0.1933	2										
					0.1911	27 c								
							0.1898	1						
					0.1875	5 c								
			0.1821	10 q	0.1821	2 q								
			0.1799	2 q	0.1797	2 q								
070	0.18139	1					0.1802	2						
$\bar{4}61$	0.18005	2												
921	0.17523	1	0.1777	3	0.1765	3	0.1766	3						
660	0.17217	1	0.1737	1	0.1735	1	0.1732	1						
			0.1716	2	0.1716	2	0.1716	1						
271	0.16723	1	0.1674	7	0.1669	5	0.1681	2						
							0.1669	3						
223	0.16104	1	0.1611	3	0.1611	3	0.1611	2						
080	0.15851	1	0.1587	1	0.1585	1	0.1587	1						
413	0.15831	1	0.1564	1	0.1562	2	0.1563	2						
			0.1544	10 q			0.1553	1						
832	0.15371	2					0.1535	1						
380	0.15314	2					0.1519	1						
181	0.15077	2	0.1507	4	0.1507	6	0.1508	3						
1200	0.14881	2	0.1489	4	0.1489	3	0.1488	2						
			0.1455	1	0.1440	2								
					0.1425	2	0.1428	2						
					0.1367	1	0.1368	1						
			0.1384	5 q										
			0.1374	6 q										

- (1) 英国 Warren quarry 産パリゴルスカイト (Tien *et al.*, 1974<sup>(1)</sup>) (2) 河南省桐柏県産パリゴルスカイト (本研究)  
 (3) 河南省西峡県産パリゴルスカイト (本研究) (4) 陝西省丹鳳県坑道A産パリゴルスカイト (本研究)  
 (5) 米国 Sapillo 産パリゴルスカイト (Christ *et al.*, 1969<sup>(6)</sup>) (6) 陝西省丹鳳県坑道B産パリゴルスカイト (本研究)  
 s : スメクタイト、 q : 石英、 c : 方解石

では 060 回折線が 0.150nm に認められ、di 型の特徴を示している。3.02nm をはじめとする一連の回折線は、エチレングリコース処理で 3.26nm に移動し、350°C までの加熱処理および塩酸処理では変化が認められず、500°C 加熱処理ではブロード化するとともに 1.22nm に移動する。これらの特徴から、この試料を構成する粘土鉱物は di 型クロライト/スメクタイト混合層鉱物と考えられる。ほぼ同じ場所で採取した褐色粘土試料についても検討した結果、構成粘土鉱物は同様に di 型クロライト/スメクタイト混合層鉱物であり、少量の雲母粘土鉱物を伴っていた。

### 4.3 熱分析

不純物のほとんど認められない試料が得られた陝西省丹鳳県産の 2 試料の熱分析曲線を図 7 に示す。使用した機器は株式会社 熱分析システム製 Thermoplus 2 システムの TG8120 型差動型 TG-DTA 同時測定装置で、約 10mg の試料を用いて窒素気流中 (50ml/min) で 10K/min の昇温速度で測定した。図から明らかのように、熱分析の結果は従来報告されているパリゴルスカイトのそれ (例えば、坂本ら、2006<sup>(9)</sup>) と良く一致している。すなわち、丹鳳県坑道 B 産の試料 (図 7 (1)) では、99°C の吸熱ピークを伴う吸着水および沸石水の脱水 (9.8% の減量)、215°C の吸熱ピークを伴う結合水の 1 段目の脱水 (4.1% の減量)、411°C と 467°C の吸熱ピークを伴う結合水の 2 段目および構造水の脱水 (6.5% の減量) の 3 段階の減量が認められる。さらに、構造の崩壊と再結晶化によると考えられている 893°C の小さな吸熱ピーク

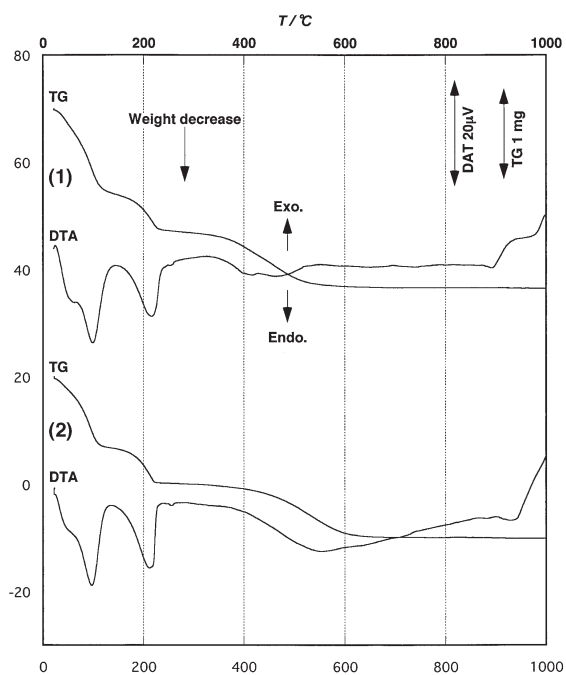


図 7 パリゴルスカイト試料の TG-DTA 曲線

- (1) 陝西省丹鳳県鉍山坑道 B 産パリゴルスカイト
- (2) 陝西省丹鳳県鉍山坑道 A 産パリゴルスカイト

表 2 パリゴルスカイトの化学分析値

	(1)	(2)	(3)	(4)
SiO <sub>2</sub>	56.57	57.20	55.08	53.75
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.01	0.07	none
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.37	12.68	11.93	10.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42*	0.19*	3.34*	1.83
FeO				0.26
MnO	0.01	0.01	0.01	none
MgO	9.50	9.87	9.26	9.39
CaO	0.12	0.12	0.27	2.29
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	tr.
K <sub>2</sub> O	0.00	0.01	0.05	0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.07	n. d.
H <sub>2</sub> O(+)	11.86	12.12	11.96	12.04
H <sub>2</sub> O(-)	9.14	7.77	7.85	10.16
Total	100.0	100.0	100.0	99.97
	0	0	0	

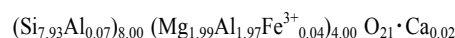
- (1) 陝西省丹鳳県坑道 A 産パリゴルスカイト (本研究)
  - (2) 陝西省丹鳳県坑道 B 産パリゴルスカイト (本研究)
  - (3) 貴州省赫章産パリゴルスカイト (坂本ら、2006<sup>(9)</sup>)
  - (4) 栃木県葛生産パリゴルスカイト (湊ら、1969<sup>(12)</sup>)
- \* 分析したのは全鉄であるが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として計算した。

クを伴う 1000°C の発熱ピーク (図は 1000°C までを記載しているため明瞭なピークの形を取っていない) が認められる。図 7 (2) に示す同産地坑道 A 産の試料でもほぼ同じ結果を示しているが、結合水の 2 段目および構造水の脱水による吸熱ピークが二つに分かれず一つとなっている。この脱水による吸熱ピークの相違は、両者のポリタイプに相違による可能性もあるが、このピークの形はこれまでの報告でも試料により異なっており、ポリタイプとの関連性は報告されていない。パリゴルスカイトの加熱脱水機構とそれに伴う構造変化に関しては、いまだに明確な結論が得られておらず、筆者らも現在検討を進めている。この結果については、別に報告する予定である。

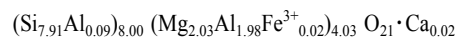
### 4.4 化学組成

純粋なパリゴルスカイトの得られた 2 試料について、蛍光 X 線分析装置により分析した結果を表 2 に示す。用いた装置は株式会社 熱分析システム製 ZSX100e 型蛍光 X 線分析装置で、0.500 g の試料を 10 倍量の硼酸リチウムと混合して作成したガラスビードを用いて測定した。得られた分析値から Bradley の構造モデルに基づいて計算した“脱水相”の 1/2 単位胞の構造式 (O=21) は次の通りである。

丹鳳県坑道 A 産パリゴルスカイト



丹鳳県坑道 B 産パリゴルスカイト



両試料の化学組成および計算された構造式はかなり似た



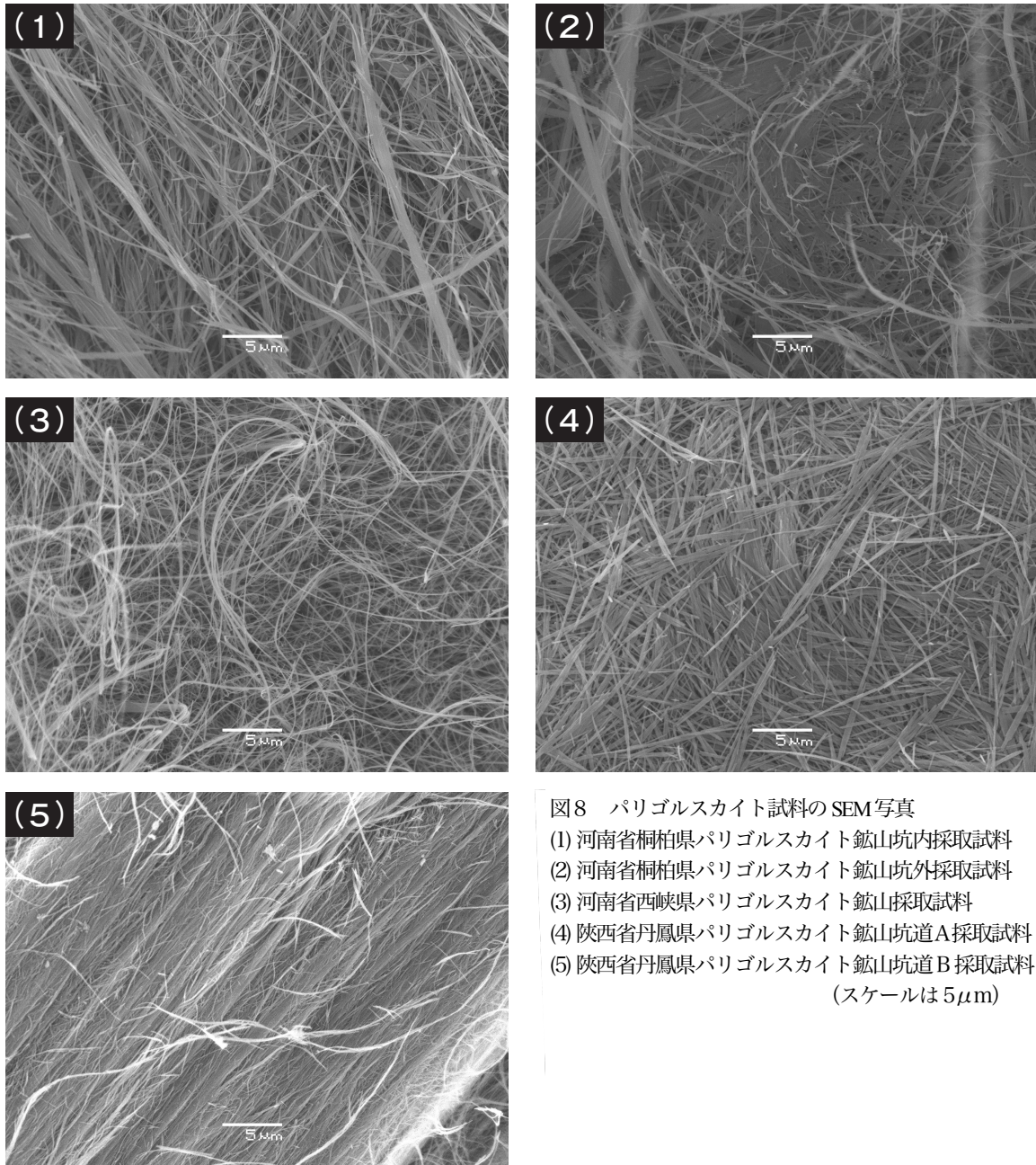


図8 パリゴルスカイト試料のSEM写真  
(1) 河南省桐柏県パリゴルスカイト鉞山坑内採取試料  
(2) 河南省桐柏県パリゴルスカイト鉞山坑外採取試料  
(3) 河南省西峡県パリゴルスカイト鉞山採取試料  
(4) 陝西省丹鳳県パリゴルスカイト鉞山坑道A採取試料  
(5) 陝西省丹鳳県パリゴルスカイト鉞山坑道B採取試料  
(スケールは5 $\mu$ m)

ものとなっており、いずれも従来報告されているパリゴルスカイトの組成範囲内に収まっている。

#### 4.5 電子顕微鏡観察

今回得られた代表的なパリゴルスカイト試料の破面の走査電子顕微鏡写真を図8に示す。使用した装置は日本電子(株)製JSM6480LV型で、金をコーティングした試料を15kVの加速電圧で観察した。河南省桐柏県と西峡県産の試料では、幅0.2~0.5mmで長さが数十~数百mmに達する柔軟な長い繊維が観察される。この形態は、先に報告した貴州省産の長繊維状パリゴルスカイトと類似している。これに対して、

陝西省丹鳳県の坑道A産の試料では、幅0.1~0.2mm長さ10~30mmの鋭い直線的な繊維が観察される。また同B坑道産の木片状試料では、破断した際に出来たと思われる細い繊維も認められるが、全体としては一方向に伸びた幅0.1mm以下の一方向に伸びた繊維の集合体として観察される。

## 5. 考 察

### 5.1 パリゴルスカイトの成因について

前報<sup>5)</sup>において筆者らは、従来の報告からパリゴルスカイトの産状には次の4つのタイプがあることを示した。

- 1) 浅海または湖底での堆積作用によるもの
- 2) 石灰岩、苦灰岩に伴うもの
- 3) 硬砂岩などの堆積岩中の裂かを充填するもの
- 4) 深海底堆積物に伴うもの

また、成因に関しては、①火山灰やスメクタイトの変質によるもの、および、②低温の熱水作用もしくは天水の作用によるもの、の2つがあることを示した。

今回調査した河南省桐柏県のパリゴルスカイトは、花崗岩中に発達した螢石脈を充填するもので、これまでに知られた産状とは異なるものである。その成因としては、花崗岩を生成しその末期に螢石脈をもたらしたマグマに由来する熱水からの直接沈殿と、螢石脈中の裂かに沿って浸透した天水からの直接沈殿、の二つの可能性が考えられる。しかし、随伴する粘土脈を構成する粘土鉱物がハロイサイトであること、産出したパリゴルスカイトのポリタイプが単斜晶系であり熱水性とされる斜方晶系<sup>(13)</sup>ではないことなどの点から、熱水性であるとしても極めて低温で生成したものと推定される。いずれの場合においても、Si および Al は花崗岩に由来するとして、Mg の起源に関してはさらに検討を要すると思われる。なお、筆者らは中国安徽省全椒県において、花崗岩の割れ目を充填するパリゴルスカイトの産出を見いだしており<sup>(14)</sup>、花崗岩に伴うパリゴルスカイトの生成はそれほど珍しいものではないかもしれない。

河南省西峡県のパリゴルスカイトは、地表部の観察では花崗岩質岩石の割れ目を充填して産出している。しかし、坑内には石灰岩が認められ、採取した試料中にも不純物として方解石が認められる。従って、パリゴルスカイトは花崗岩と石灰岩の境界部、あるいは実質的には石灰岩中に生成したものであり、従来報告されているものと同様に、石灰岩中に浸透した Mg および Si に富み Al を含む天水から沈殿したものであろう。陝西省丹鳳県のパリゴルスカイトの産状もこれと類似したものである。しかし、産出するパリゴルスカイトは極めて結晶度が高く、一部では熱水性とされる斜方晶系のポリタイプの試料が見いだされている。また、母岩も大理石化したドロマイトであり熱変成の影響を受けている。さらに、混合層粘土鉱物が随伴することなどから考えて、生成温度は今回調査した中では高いものと推定され、低温の熱水作用により生成した可能性が極めて高い。

## 5.2 アスベスト混入の可能性について

昨今、工業原料として天然資源を利用するにあたって、アスベストなどのいわゆるハザード鉱物の混入の可能性を厳しく吟味する必要性が生じている。パリゴルスカイトは、堆積性で短繊維状のアタパルジャイトと呼ばれるものを含めて、従来から油脂などの脱色、触媒、ノーカーボン複写紙などとして利用されてきたが、近年ではアスベスト代替材料としての利用が期待されている。従って、同じアスベ

スト代替材料として利用されているセピオライトの一部にアスベストの一種であるトレモライトが微量に含まれることがあるように、アスベスト混入の有無が問題とされる。

今回調査した3産地のパリゴルスカイトでは、不純物としてのアスベストの存在は認められなかった。また、筆者らの知る限りにおいては、パリゴルスカイトの不純物としてアスベストが認められる例は報告されていない。トレモライトは石灰岩やドロマイトの高温変質作用で生成するといわれており、前述したように今回調査したパリゴルスカイトが天水もしくは低温の熱水の作用で生成したと考えられることから、トレモライトの生成は考えにくいと思われる。一方、クリソタイルに関してはその結晶構造から見てアルミニウムの存在する環境においては生成しないものと思われる。

これらの点から考えて、今回調査した地域のパリゴルスカイトにアスベスト類が混入することはほとんど無いものと考えられる。なお、工業原料として採掘する場合には鉱床周辺の粘土の付着・混入が考えられる。今回調査した3鉱山で見られた粘土の組成は、スメクタイト、ハロイサイト、スメクタイト/クロライト混合層鉱物であり、混入量が少なければ問題とはならないと考えられる。

## 6. ま と め

これまでに述べてきた産状ならびに鉱物学的性質から、今回調査した中国河南省南西部および陝西省南東部の3産地のパリゴルスカイトは、いずれも結晶度が高く繊維長も極めて長いパリゴルスカイトであることが明らかとなった。成因に関しては、Mg、Al、および Si を含む溶液から直接沈殿したものであると考えられた。その溶液の由来は、母岩である石灰岩・苦灰岩あるいは花崗岩類の割れ目中に浸透した天水もしくは低温の熱水であると思われた。

パリゴルスカイトを工業原料として使用する場合に問題となるような不純物、特にアスベスト類の混入、は認められなかった。また、今回調査した3産地のうち、河南省桐柏県ではパリゴルスカイトの脈幅も広く、鉱床の分布範囲もかなり広い可能性があり、今後開発が進めば相当量の鉱量が見込めることが期待される。これに対して、他の2産地では脈幅も狭く単一の場所からの鉱量はさほど多くないように思われた。しかし、産地一帯の広い範囲が同じような地質環境にあるため、今後調査が進めば、それなりの鉱量が得られる可能性が残されている。

**謝辞：**本研究に当たり、調査を行う機会を与えて頂くとともに、計画立案から現地の案内まであらゆる面で便宜を図っていただいた巴工業(株)・赤池広光氏および有光雄・三浦辰光社長に感謝申し上げます。また現地調査にあたっては、それぞれの鉱山の会社の方々、鉱山の所有者をはじめ多く

の方々にお世話になった。ここに銘記して関係の方々に篤く御礼申し上げる。

#### 引用文献

- (1) Bradley, W.F. (1940) *Amer. Mineral.*, **25**, 405-410.
- (2) Kerr, P. (1937) *Amer. Mineral.*, **22**, 548.
- (3) Singer, A. and Norrish, K. (1974) *Amer. Mineral.*, **59**, 508-517.
- (4) Zhou, H., Murray, H. H. and Harvey, C. C. (1997) *Proc. 11<sup>th</sup> Intern. Clay Conf.*, 90-96.
- (5) 坂本尚史、後内貴胤、地下まゆみ、安藤生大 (2006)、*粘土科学*、**45**、200-210.
- (6) 中国地質科学研究院主編 (1973)、*中華人民共和国地質図集、地質出版社、北京*、30p.
- (7) 坂本尚史、水戸洋彦、山崎淳司、地下まゆみ (2006)、*粘土科学*、**45**、200-210.
- (8) Christ, C. L., Hathaway, J. C., Hostetler, P. B. and Shepard, A. O. (1969) *Amer. Mineral.*, **54**, 198-205.
- (9) Chrisholm, J. E. (1990) *Canad Mineral.*, **28**, 329-330.
- (10) Chrisholm, J. E. (1992) *Canad Mineral.*, **30**, 61-73.
- (11) Tien, P. (1973) *Clays Clay Mineral.*, **10**, 27-37.
- (12) 湊 秀雄 (1966) *粘土科学*、**6**、22-29.
- (13) McDonald, A. M., Walker, J., Long, D.G.F. and Yi, F. (1997) *Prig. And Abst.*, 11<sup>th</sup> Intern. Clay Conf., A50.
- (14) 坂本尚史、地下まゆみ、後内貴胤 (2006)、*第50回粘土科学討論会講演要旨集*、248-249.

## Occurrences and Mineralogical Properties of Long-fibrous Palygorskite from Southern Henan Province and Southeastern Shanxi Province, China

Takabumi SAKAMOTO, Mayumi JIGE, Takatsugu USHIROUCHI<sup>1)</sup>, Binbin WANG  
and Takao ANDO

*Department of Environment System Science, Faculty of Risk and Crisis Management, Chiba Institute of Science  
1) New Material Development Div., SHOWA KDE CO., LTD.*

Palygorskite is a hydrous magnesium and aluminum silicate classified as one of clay minerals. It has a structure similar to sepiolite, however, there is some vacant site in octahedral sheet caused by substitution of Mg ion by Al and Fe ions. Considerable amount of attapulgite, clayey variety of palygorskite, have hitherto been imported from U.S.A, and used as industrial raw material for adsorbent, filler, catalyst, and so on. Recently, occurrence of macroscopically long fibrous palygorskite in China become known.

In this paper, mode of occurrence and the mineralogical properties of macroscopically long fibrous palygorskite from three deposits in Southern Henan Province and Southeastern Shanxi Province, China is reported. XRD study clarify that these minerals are well crystallized palygorskite. Calcite and quartz were frequently detected as impurity. Mineralogical data such as TG-DTA curves, chemical composition SEM and TEM photographs are also presented.