岩石礦物礦床學會誌

第三十二卷第一號

(昭和十九年七月一日)

研究報文

石灰岩・白雲岩中の殘留礦床の形態(豫報)¹⁾

——慶尙北道中川將軍滿俺礦床に就いて——

Form of the residual deposits in limestone or dolomite.
—with reference to the Nakagawa Syôgun mangan deposit—
(Preliminary report)

理學士 今井秀喜 (H. Imai)

I. 序	III. 石灰岩類中の殘留礦床數例
II. 中川將軍礦山の地質礦床	IV. 成因
(イ) 地質	V. 石灰岩類中の殘留礦床の稼行上の注意
(ロ) 初成礦床の存在狀態	
(ハ) 酸化滿俺礦の產狀	

I. 序

中川將軍礦山は慶尙北道奉化郡才山面佳川に在り、京慶線榮州の東直距離 40 杆の位置に存する鮮内最大の滿俺礦床¹⁾である。

筆者は昭和 18 年秋期朝鮮礦産資源應急調査團の一員として参加せる際本礦床を訪れる機會を得、調査せる結果、形態に關し特殊性を認め、且つ數年前筆者が東大西尾教授に従つて調査したアンガウル、ペリリュウの磷礦床とも類似性を有する事に注意したので、一應此處に御報告致し、御参考に

1) 資源科學研究所地質礦物部業績 57 號 (岩石礦物礦床學會誌、第 32 卷、第 1 號所載)

2) 鈴木陽雄；朝鮮の滿俺礦床 朝鮮礦業會誌 25 卷、昭和 17 年、463～472 頁。

供すると共に御批判御教示を仰ぎたいと思ふ。

II. 中川將軍礦山の地質礦床

(イ) 地質。附近の地質全體に就いては朝鮮總督府の宮澤俊彌氏が詳細に調査報告されてゐる。前カムブリヤ紀に屬する水成岩源結晶片岩, ホルンフェルス乃至注入片麻岩, 之等に挟まれた石灰岩類(宮澤氏¹⁾は本岩類の岩質は摩天嶺系に類似する事を認められてゐる), 及び高句麗花崗岩を基底とし, 之等中に恐らく佛國寺統に屬する花崗岩乃至花崗斑岩が進入してゐる。尙本地帶の南部にはジュラ・白堊紀に屬する慶尙層が廣く發達してゐる。

(ロ) 初成礦床の存在狀態。(第壹圖) 礦床は前記結晶片岩(雲母片岩, 石

第 壹 圖 初成礦床の存在狀態

(左) 平面圖 (右) 斷面圖

B. 花崗岩, C. 石灰岩類, D. 菱滿俺礦脈, E. 塊狀硫化礦(酸化帶は省略)

墨片岩, 石英片岩その他)に挟まれた石灰岩類中に存在する。石灰岩中には芋狀の硫化礦體が存在し, 之をとり圍んで, 菱滿俺礦の細脈が網狀に發達してゐる。硫化礦體は閃亜鉛礦, 硫砒鐵礦, 黃鐵礦等よりなるが品位は良好で

1) 宮澤俊彌; 慶尙北道中川日月礦山鉛・亜鉛礦床調査報文, 朝鮮礦床調査要報第13卷2號 昭和15年。

なく現在は採掘してゐない。又之をとり圍む菱滿俺礦の脈は幅 10~20 呎程度のものが直徑約 100 米のぼゞ圓形の地域内に網狀をなして貧弱に分布してゐる。しかし本細脈は地表に風化分解し次に述べる如き産狀の酸化礦となり、本酸化礦を主として露天に於て採掘してゐる。

(ハ) 酸化滿俺礦の産狀。(第貳圖) 菱滿俺礦を胚胎する石灰岩類は風化し

第 貳 圖 酸化滿俺礦の産狀 (斷面圖)

- A. 酸化滿俺礦, B. 菱滿俺礦脈, C. 塊狀硫化礦, D. 石灰岩類
E. 花崗岩, F—F'. 大切坑道, G—G'. 中切坑道, H. 露天採掘

極めて著しい凹凸を示し、この凹凸面の上に酸化滿俺礦が存在してゐる。換言すれば石灰岩類の尖塔 (pinnacle) が林立し、その尖塔の間の凹部を酸化滿俺礦が充填してゐる。本滿俺礦石と基底の石灰岩類とは極めて明瞭な境を以て接してをり堅固な石灰岩類の上に土狀の酸化滿俺礦に混つて塊狀の酸化滿俺礦が存在する。しかし礦石に接する附近の石灰岩類中には二酸化滿俺が少量滲み込み肉眼的では暗黒色又は褐色を示す事が多い。

この状態は現在開發の緒に就いた許りの礦床である爲全貌を見る事は出來ぬのであるが、第貳圖に示せる如く露天掘の狀況及び二三本の水平坑道内の觀察、更に次節に述べる如き石灰岩類中の殘留礦床の通有性より察知し得る。

尙礦石として採掘中のものは上記の如く、粉狀酸化礦に混り、葡萄狀の硬

滿俺礦、小塊狀の軟滿俺礦、滿俺土等である。之等礦石の礦物學的命名は多くの研究者¹⁾により研究されてゐるが未だ疑問の状態にある。筆者も之等礦物の反射顯微鏡的、X 線的研究を遂行中であるから、後に發表の豫定である。

III. 石灰岩類中殘留礦床數例

黃海道下聖礦山²⁾。附近はカムブリヤ・オールドヴィシヤ紀に屬する朝鮮系が發達し、之に屬する石灰岩類の極めて凹凸の著しい風化面上に赤色土壤と混つて褐鐵礦、赤鐵礦が存在する。之は石灰岩類中に細脈として存在せる菱鐵礦赤鐵礦が石灰岩類の風化と共に分解し、石灰岩類のカルシウム、マグネシウムは流失し鐵分が殘留した結果である。附近にはこの種の礦床が多い。

Virginia 州 Bertha 礦山³⁾ (第參圖)。Virginia 州 Tennessee 州に跨がるアパラチャ山脈地方にはカムブリヤ・オールドヴィシヤ紀が發達し、その中の Shenandoah 石灰岩類中の破碎帶に閃亞鉛礦、方鉛礦等が礦染してゐる。之が風化した石灰岩の著しい凸凹面に菱亞鉛礦異極礦等の亞鉛の二次的生成物が存在する。石灰岩の凹凸極めて著しく、Watson はこの凸部を石灰岩煙突 (limestone chimney) と呼んでゐる。

1) H. Schneiderhöhn, P. Ramdohr; Lehrbuch der Erzmikroskopie · Bd II 1931, s. 508~519.

S. R. B. Cooke, W. Hawes, and H. Emery; Mineragraphic identification of psilomelane and manganite. Am. Min. 17, 1932, 209~212.

R. Koechlin; Über pyrolusit und Polianit. Cent. f. Min, Geol. u. Pal., 1932, S. 108~120.

L. S. Ramsdell; On X-ray study of psilomelane and wad. Am. Min., 17, 1932, 143~149.

G. Vaux; X-ray studies on pyrolusite (including polianite) and psilomelane. Min. Mag. 24, 1937, 521~526.

吉村豊文; 鹿兒島縣大和礦山の地質礦床 (II). 岩礦 25 卷, 昭和 16 年, 21~29 頁.

2) 加藤武夫; 新編礦床地質學, 昭和 12 年, 491~494 頁.

3) T. L. Watson; Lead and zinc depositis of the Virginia-Tennessee region. Trans. Am. Inst. Min. Eng. 36, 1906, 681~737.

佛印トンキン州 Cho-Dien 礦山¹⁾。恐らく三疊紀に屬する石灰岩中に閃亞鉛礦が極めて貧弱に礦染してゐる。之が風化して出來た石灰岩の凹凸面の上に凹部を充填して菱亞鉛礦・異極礦が存在する。凹凸面は同じく著し

第 參 圖 Bertha 礦山に於ける二次的亞鉛礦の產狀(Watson による)

AA'. 地表, B. 石灰岩類, C. 二次的亞鉛礦, D. 粘土

く現場にてはこの凹部を“Poche”(ポケット)と呼んでゐる。初成の閃亞鉛

第 四 圖

アンガウル, ペリリュウに於ける燐礦の產狀

(上) 断面圖, (下) 平面圖

A—A': 地表, B: 燐礦,

C: 珊瑚礁石灰岩

礦は貧弱で稼行價值がない。又二次的亞鉛礦物は見事な colloform 構造を示す事がある。本礦床も前述の Bertha 礦山と同じく石灰岩のカルシウム、マグネシウムが流失し亞鉛が残留したものである。

アンガウル・ペリリュウの燐礦床(第四圖)。何れも海面上僅に頭を出してゐる珊瑚礁で、その一部に燐礦床が存在する。礦石は白色土狀の燐礦に混つて塊狀のものゐる(oolitic) のものが存在し、珊瑚礁石灰岩の著しい凸凹面上に存在する。従つて採掘跡は尖塔に似た鋭錐又は不規則の突起が

1) 東大西尾教授、地質調査所片山信夫氏の御教示による。又西尾先生の御教示によると平安南道成川礦山にも同様の酸化帶が存在した由である。

見られる。ペリリュー 島に於ける凹部の深さは 30 米に達するものがあり海面下深く下つてゐる。磷礦石に就いては未だ疑問の點が多いのであるが、その大部分は collophanite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 2, 5,$) で、塊狀礦を薄片にして顯微鏡下で觀察すると非結晶質等方性、屈折率 1.60 前後の物質である。又本礦石は鹽酸にて發泡する故本礦物中には CO_3 基をも含んでゐるものと思はれる。Lindgren¹⁾ は collophanite に對し $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ なる化學式を與へてゐる。その他 monetite CaHPO_4 , brushite CaHPO_4 , metabrushite $2\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等不溶性磷酸二石灰も存在する可能性がある²⁾。

尙アンガウル島産土狀の磷礦の分析値は第壹表の如くである³⁾。

第 壹 表

アンガウル島土狀磷礦の化學成分

	(I)	(II)
CO_2	1.29	0.83
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	88.523	88.057
F	0.49	tr
SO_3	—	—
MgO	tr	tr
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0.35	3.70
CaO	47.73	46.73
ig loss	4.33	2.81
H_2O	0.83	0.02

又北大東島の磷酸礬土礦床も同様な形態を有する事が報告されてゐる⁴⁾。

磷礦床は風化殘留礦床ではないが、次節に述べる如く殘留礦床生成の過程と全く同じ往路を通り、殘留礦床と同じ形態にて存在するに至つたものである。

IV. 成 因

中川將軍礦山の酸化滿掩礦は石灰岩(及び白雲岩)中に胚胎された菱滿掩礦の細脈が風化、溶解し、カルシウム、マグネシウム分は流出し、滿掩分が殘留集中して生成したものである事は疑を入れざる所である。従つて下聖礦山、Bertha 礦山、Cho-Dien 礦

1) W. Lindgren; Mineral deposit, 1933, p. 233.

2) その他 dahllite, podolite, nauruite 等磷酸礬土族の礦物も存在する可能性があるが詳細は不明である。

3) 大築洋之助; 南洋群島の地質礦產物, 地質調査所報告 54 號, 大正 4 年。

4) 山成不二磨; 北大本島に於ける磷酸礬土礦床, 東北帝大地質古生物學教室研究邦文報告 15 號, 昭和 10 年。

山等の生成過程とほゞ同じく且つ生成した礦床の形も亦同じ特殊なものであるのは興味深い。

此處で石灰岩類の化學的溶解作用に就いて考察しよう¹⁾。從來石灰岩の溶解は炭酸ガスを含んだ天水により重炭酸カルシウム $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の形で溶解すると考へられてゐた。しかし最近 H. Watenberg の研究によると重炭酸カルシウムの固體は存在せず、從つて水溶液中にても存在する可否かは疑問であるとし、上の説明に難點がある事を指摘し、次の如き説明を與へた。

石灰岩の溶解積を K_{CaCO_3} とすると

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{--}] = \text{K}_{\text{CaCO}_3} (\sim 10^{-8}) \dots\dots\dots (1)$$

之に炭酸ガスを含んだ水が作用するのであるが炭酸の電離恒數を K_1, K_2 とする。

$$\frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{K}_1 (\sim 10^{-6}) \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3']} = \text{K}_2 (\sim 10^{-10}) \dots\dots\dots (3)$$

こゝでイオンとして Ca^{++} , H^+ , CO_3^{--} , HCO_3' が存在するのであるが (3) に示す如く HCO_3' の解離は極めて小さく溶液中の CO_3^{--} 及び H^+ は HCO_3' となる。從つて CaCO_3 は更に溶解するのである。

この作用は白雲岩、菱滿俺礦にも行はれるものと思はれ、之等は溶解するのであらう。

そしてカルシウム、マグネシウムは流失するのであるが、滿俺は之等と異り種々の原子價を有してをり、爲に沈澱するに至るものと解せられる。即ち水溶液中に於て菱滿俺礦よりの2價の滿俺は Correns によると恐らく次の反應で4價になる²⁾。

1) T. F. W. Barth, C. W. Correns, P. Eokola; Die Entstehung der Gesteine. 1939, s. 186~188.

2) 同上 s. 211.

従つて二酸化滿俺として沈澱する。

既に述べた如く酸化滿俺礦には種々あり、之に與へられるべき礦物名も未だ決定せず、又之等が沈澱生成すべき溶液の物理化學的條件も全く不明の状態にある。しかし少くとも一部に膠質溶液が存在してゐた事が考へられ、前記葡萄狀を示した硬滿俺礦は膠質溶液より沈澱したものと解せられる。硬滿俺礦中に屢々含有されてゐるバリウム、カリウム、リシウムは膠狀沈澱物の吸着の現象であると説明されてゐる¹⁾。

下聖その他の殘留礦床も上と同じ生成過程を俾たものと類推されるが、詳細に亘ると異なる點もあるかの如くである。例へば二酸化滿俺の生成は上記の化學式の示す如くアルカリ性溶液中にて行はれるに反し、2 價の鐵の酸化は下記の如く酸性溶液中で行はれる。即ち $\text{Fe}^{++} + 2\text{H}^+ + \text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}$ (又は $4\text{Fe}^{++} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{+++} + 4\text{OH}^-$) の關係がある。又水酸化鐵のゾルの荷電は正であるに反し水酸化滿俺のゾルは負である。之等の相違より礦床生成の機構にも多少の相違があると想像されるが尙今後の研究に待つべきであらう。

Cho-Dien, Bertha 礦山に於ける菱亞鉛礦、異極礦は石灰岩類中に礦染した閃亞鉛礦が石灰岩の溶解と共に風化分解し、カルシウム、マグネシウムの流失と共に殘留集中したものであるが、その過程は未だ明瞭でない。しかし菱亞鉛礦の生成は次の如き作用によるものと解せられる。

従つて石膏も亦礦石と混つて存在する可能性が多い。又 hydrozincite ($\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$) も存在してゐるのではないかと思はれる。

アンガウル、ペリリューの磷礦床は糞化石質磷灰土 (guano phosphorite) で殘留礦床ではない。海鳥の糞中には可溶性の磷酸鹽が存在する。之が雨水に溶解して滲み込み、珊瑚礁を形成する石灰岩と作用して不溶性の磷酸

1) W. Lindgren; Mineral deposits, 1933 p. 346.

カルシウムとなる。即ち礦物としては collöphanite, monetite, brushite, metabrushite 等であらう。屢々存在する鉢狀の磷礦は膠質溶液よりの生成を物語るものと思はれる。以上磷礦生成の現象は根本に於て上記の殘留礦床生成の過程と全く同一であり、從つて石灰岩中に同じ形態をなして存在するのも當然と云へよう。

次に上述の如き礦床の形態を生ぜしめた原因を考へたい。

石灰岩中に上述の様な尖塔の林立する状態はカルスト地形に於ても認められ、ラピエ (Lapie), カツレン (Karren), シュラツテン (Schratten) 等と名稱されてゐる。この状態が著しく發達する地形を裸出カルスト (nackte Karst), 表土にて蔽はれたものを被覆カルスト (bedeckte Karst) と區別してゐる¹⁾。之等地形も一に天水による風化作用の結果であり、上記殘留礦床は被覆カルストの表土が礦石であるものと云ひうる。

成因に就いては Cvijic²⁾ により述べられてゐるが、之に筆者の見解を加へれば次の如くである。

即ち炭酸ガスを含んだ天水が石灰岩類に作用する際

(1) 裂罅の交點又は節理に沿つて働き始める。

(2) 石灰岩類の部分による不純物含有量の相違は溶解度に相違を齎らす。

(3) 石灰岩の部分による粒の大きさの相違は、溶解速度の相違の原因となる³⁾。

(4) 石灰岩類の一部に白雲石化作用 (dolomitization) が行はれ、白雲岩となつてゐる場合、兩者の溶解速度に相違がある⁴⁾。本礦床の母岩にも一部に白雲岩が存在する。代表的試料に就き分析を行つた結果は第貳表の如

1) 辻村太郎；新考地形學第1卷，昭和8年，267頁。

2) J. Cvijic；The solution of lapiés. Geogr. Rev. 14, 1924 p. 26~49.

3) T. E. W. Barth etc. 前出，s. 127. 及び s. 188.

4) 温度 18°C，氣壓 750 托に於て炭酸ガスにより飽和された水溶液 1 立は白雲石 0.320 瓦，方解石 1.0~1.2 瓦を溶解する。又菱滿庵礦の溶解積 k は 8.83×10^{-11} と云ふデータがある。(J. W. Mellor；A Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry による)

くで (I) は多少不溶性不純物を含んだ石灰岩, (II) はほぼ純粋な白雲岩で

第 貳 表

中川將軍礦山産石灰岩類分析値¹⁾

	I (石灰岩)	II (白雲岩)
CaO	50.96	30.72
MgO	1.61	20.72
CO ₂	n.d.	n.d.
insol	n.d.	n.d.

ある。両者は Lemberg 溶液による薄片の染色法により明に區別出来る。

之等の原因により石灰岩の地表面に僅かの凹凸を生じ、天水はこの凹部にのみ集中作用する結果、上の如き特殊の形態を形成せるものと解する外はない。

又赤土 (terra rossa) と呼ばれる石灰岩の風化土も石灰岩中に不純物として僅に含有されてゐる鐵, アルミニウムが同様な過程で集中し, カルシウム, マグネシウムが流失したものと解せられる。

以上殘留礦床に於ては有用元素が初成的には貧弱に存在したものが、風化作用と云ふ化學的作用により集中せしめられた結果であつて、天然が行つた化學的選礦現象、又天然の行つた化學分析の過程とも見做し得るであらう。

V. 石灰岩類中の殘留礦床の稼行上の注意

以上の如くこの種類の礦床は獨特の形態を有してゐる。採掘は通常露天堀を行ふのであるが、その方法は獨特であるべきである。

かくの如き形態を考慮を入れ、且つ礦床の規模、その他地理的條件より夫々の場合に就いて考究すべきであらう。

又採掘に先立つ試錐による礦量計算に際しても、以上の如き事實を念頭に置かずしては不可能であらう。

礦床調査に際して御便宜與へられた朝鮮總督府地質調査所立岩巖氏、中川礦業石倉廣治氏、三浦實徳氏、成因の解釋その他に御教示賜つた東大加藤武夫教授、西尾滋教授、資源科學研究所三宅輝海氏に深謝の意を表する。

尙本研究に使用した費用の一部は資源科學研究所より支出せられたもので記して謝意を表する。(昭和十九年五月六日、東京帝大第一工學部礦山學教室)

1) 本分析は鈴木好一氏の御好意により資源科學研究所佐藤綾子氏が行つたものである。記して謝意を表する。