此理由に關しては、未だ詳かにせざるも、針葉樹の腐植に強き酸性となり、降雨のため腐植酸はゾルとなり、浸透水と共に下層に透過するが、この浸透されし土層中より、鉄、礬土及粘土等は、膠質的にとかされ、真正腐植酸か、フルボ酸と複雑なるゾルとなり移動し、周囲の礦物を取囲むか、或は浸透せるものと考えらる。

(4) 森吉山頂は古来より塩基性噴出岩よりなると報告されしが、本地域より採取せる土壤中には、各層中に石英存し、他に造岩礦物とし酸性長石(灰曹長石か中性長石)、輝石、紫蘇輝石、玄武角閃石及び少量の磁鉄鉍、黒雲母の存在せる点より、むしろ、石英安山岩とも考えらる。

石英の多くは角稜を有し、液体を包裹し斜長石は短冊状をなし、聚片双晶又は累帯構造をなす。輝石類は、いづれも黒色短柱状をなし、中には周囲が分解し暗褐色となれるものあり。

以上各地帯にて採取せる土壤中に含有せらる礦物を表示すれば次の如し。
以上より次の結論を得たり。

1. 500 米標高にて採取せる試料中には、石英は各層中で認められ、斜長石も酸性にして、流紋岩を母岩とせるものの如し。
2. プナ地帯には、石英は 500 米に於けるものより稍少量にて各種有色礦物を混じたる点より、泥石流及び各種熔岩の風化物を母体とせるものの如し。
3. ボドソル地帯は紫蘇輝石—輝石安山岩を母岩とし、B, C. 層にては、輝石類及び長石類は、鉄その他の溶液にて色染せられたり。
4. 山頂の各層に石英存し、母岩は石英安山岩と推考せられたり。

大分縣珠鑛山に於ける母岩の變質に就いて

The mother rock alteration in the Kusu mine,
Oita Prefecture.

木 下 亀 城 (Kameki Kinoshita)
平 田 邦 彦 (Kunihiko Muta)

VI 變 質 作 用 の 機 構

鉍床を形成し且母岩を變質せしめた硫酸々性溶液の大部分は、恐らく硫黄化合物の酸化によつて生じた H_2SO_4 に由来し、酸性下降水たとえば硫

化鉄が酸化されて生じた硫酸性溶液は鉍体近くの1部を除いては著しい変質作用を与えないものと思われる。(然し玖珠鉍山の鉍体で最も地表より浅い部分は約5mに過ぎず、かゝる部分では下降水による変質作用も考慮されねばならないと思われる。鉍体より滴下する水はpH. 2.5~2で極めて酸性が強い。又鉍体にも多量の蛋白石を生ずる。)

而して鉍体周辺部に発達する粘土及び珪化岩の大部分が、上述の上昇硫酸性溶液により生成された事は鉍体周辺部にみられる変質岩の分布のみより見るも明らかである。一般に下部より未変質な岩石に接して粘土帯の発達があり、地表近くに従つて珪化帯の現出が著しい。即ち変質岩の分布にもほぼ帯状分布を認めることが出来る事から、恐らく上昇熱水溶液の温度圧力及び酸性度が地表に近づくに従つて順次変化を示したものと解釋さるべきであろう。

変質作用の過程には常に新鮮な岩石が次々におかされて行く場合と、変質作用の1部が常に多少づゝoverlapする場合とがあり、前者では変質帯は比較的帯状に規則正しく分布するに反して、後者では決して整合的でなく且不規則な入乱れた境界を有する。勿論前者共に共存する場合も当然考慮されるが、もしも変質をもたらした溶液又はガス上昇の途上に不浸透性にて且おかされ難い岩石が存在すると、その変質帯の分布は一変する。岩手県松尾鉍山に於ては¹⁾富鉍体の分布は安山岩質熔岩の分布と一致し、角礫岩中よりも熔岩の下部及び熔岩中では高品位を示す。恐らくかゝる熔岩がCap rockの役目をなし、鉍化ガス及び溶液の停滞を示し富鉍部を招来せしめたものと思われるが、同時に母岩えの変質作用にも大なる差異を生ぜしめている。

又一方本邦硫黄鉍床に於ては、多くの場合多孔質な母岩の部分、特に角礫岩を選択的に鉍化せしめ、従つて鉍化帯の形態は此等岩石の分布と溶液又はガス上昇通路とによつて支配され、其結果扁平な又は不規則塊状を示し、規則正しい帯状の形態を余り示さない²⁾。これは硫黄鉍床を形成する硫黄の多くが硫黄ガスより生じたため、空隙の多い母岩の部分に特に自然硫黄を沈澱せしめたためであるが、又火成碎屑岩は硫酸性溶液又はガスのため比較的変質され易く、此様な硫黄を沈澱せしめる空隙を変質の結果容易に生ぜしめ得るからでもある。

1) 同鉍山鈴木敏学士の調査による。

2) 早瀬潮太郎：日鉍誌 64 卷 728 号 p. 309~314 (1948)

" " 65 卷 730 号 p. 1~6 (1949)

" " 66 卷 740 号 p. 20~24 (1950)

" " 66 卷 743 号 p. 164~169 (1950)

玖珠鉾山に於ても恐らく上述の理由から砂礫層及び火成碎屑岩の部分が最も好適な鉾化帯となり得たものと思れ、未だ下盤をなす両輝石安山岩の部分よりは鉾床は発見されていない。更に鉾体の形態も前述の如く不規則な芋状若しくは扁豆状を示し、母岩の層理や裂隙にほぼそつて発達する。而も層理と裂隙との交錯する部分や、砂礫層の岩相の僅かな変化（変質の著

第 5 図 (イ)

玖珠川露頭に於けるスケッチ

0..鉾体 (硫化鉄の鉾染に富む青粘土)

大..径 2.5~5cm の安山岩質円礫よりなる。

小..角閃石安山岩質母石を主とする径 1cm 以下のもの多し。

第 5 図 (ロ)

玖珠川露頭に於けるスケッチ

0..鉾体 (青粘土に富む)

大..2~6cm の円礫~亜円礫よりなる。特に 10cm 近くの礫あり一般に不同。

小..1cm 以下の礫多し。時には大きな礫を混へ変化著しい。

第 5 図 (ハ)

新坑に於けるスケッチ

0..鉾体 (低品位)

礫は大小不同にて亜円礫及び角礫よりなる。

しい部分では観察し難い。)によつても富鉄体の發達が支配され、又かゝる事實は本鉄床が地表近い個處で生じた事を示すものであろう。第5図に露頭及び坑内でみられた鉄体の産状を示したが、砂及び礫が急に粗又は細粒に変化する部分や、又多孔質な礫層に変化する部分の移化帯に屢々鉄床(又は、硫化鉄を含む粘土)が發達する。又特に大きい角礫(角閃石安山岩礫のなかには節理にそつて板狀な長さ8m~1m程の一見岩脉狀のものがある。)の下部でも(ハ)図の如く、あたかも礫の下方にて鉄液が停滯した如くに鉄体が發達する場合もみられる。

かくの如く鉄体は常に粘土帯中又は粘土帯と直ちに接して居り、鉄体を遠ざかるに従つて珪化作用が著しい。而して此等各變質帯の規模の大小は亦鉄床の規模の大小を示す場合が多い。即ち此等の事實は鉄体の生成は、此等母岩の變質作用と共に行れた事を物語るもので、母岩の變質作用も亦溶液の諸性質の変化の外に、母岩の構造的な変化により相当大きく支配されるものと思れる。

然し變質帯の形成に最も重要な因子は溶液の酸性度と温度であつて、従来の研究によれば、酸性度と温度の変化に従つて生成鉄物を異にし、相当高温にて(約500°C前後¹⁾)酸性度が高くない場合には鋼玉、ディアスポア及び葉燭石等を生じ更に酸性が強くなり、温度が降ると以上の諸鉄物に代つてカオリンを生じ、更に酸性が強くと温度が下ると(カオリン=350~370°C²⁾)明礬石=100~200°C³⁾)明礬石を生ずる。而して其上に酸性度が強くなると以上の諸鉄物は溶解され、其結果著しい珪化作用が認められる。即ち此等諸鉄物を構成する諸成分の大部分は、母岩中の諸成分の變質作用に依る溶出移動及び集積により仰ぐことが出来るので、以上の酸の強さ及び温度の変化が、地表に近づくに従つて順次変化して行くと上述の如き諸鉄物の帶狀分布をなすに至る。

繼つて硫黄孔に於ける硫黄の成因には数々の考察がなされているが³⁾、又 H_2S の酸化によつても生ずる。 $(2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S})$ Becker⁴⁾によれば H_2S から H_2SO_4 への酸化には 201500 カロリーを生じ、 $\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ への酸化には 59100 カロリーを發熱する。従つて地表面の如く酸素が過剰な場合には H_2S は完全に酸化して硫酸を生じ、酸素の不充分な個處で

1) G. Friedel: Bull. Soc. Min. France. 14.7 1891.

E. Baur: Zeit. f. Inorg. chem., 72. 153. 1911.

2) 岩生周一: 日本地質学会総会講演, 昭和26年4月(京都), R. T. Leomard: Econ. Geol., 22. 1927

3) 木下龜城: 九大理学部研究報告 第3卷2号 p. 31 昭26

4) G. P. Becker: Mon. U. S. Geol. Survey, Vol 13. p. 254, 1888

は水と共に自然硫黄を遊離する。

玖珠鉱山の如く地下浅処に於て生成された鉱床に於ては、酸素の供給も比較的に行れ得るので、 H_2S ガスは酸化されて硫酸性溶液となり、母岩へ変質作用を与えるが、溶液は漸次上昇するに従つて、温度は低下する。之に反して酸性度は H_2S の完全な硫酸への酸化（地表に近い程酸素の供給は充分となるので）により、いさゝかも低下せず、却つて地表近い程酸性度は高まり、且他の変質帯よりの珪酸も加つて地表近くに強珪化帯を認めるに至つたものであろう。又地表へ通する噴気孔及び裂隙の閉塞或は開通其他の理由によつて外圧が高まつたり、又は低下であると、鉱化ガスの液化や熱水溶液の気化等が繰返えされて、其度に S を沈澱せしめたり、或は硫酸性溶液となり母岩への変質作用は更に進められて行くものと思れる。

VII 礦 化 作 用

本鉱床に於ける鉱化作用には (1) 黄灰色乃至暗灰色の不純な硫黄鉱の生成 (2) 硫化鉄鉱の生成、(3) 所謂“鷹ノ目”硫黄の生成の 3 時期に分たれる。

不純な硫黄鉱は鉱体の 1 部に塊状又は不規則な脉状で産する。多くの不純黄と硫化鉄鉱との境界部は、比較的明瞭で凹凸に富み、又硫化鉄鉱脉

第 3 表 玖珠鉱山に於ける鉱物の晶出順序

によつて屢々切断される。且脉状のものも多くは連続性に乏しく、むしろ硫化鉄鉱脉の細脉に切られた小さな角礫状のものが脉状に配列している場合が多い。かゝる事實は不純硫黄鉱の生成が、硫化鉄鉱に先んじて生成さ

れた事を示すもので、先ず不純黄鉄鉱の鉄染が行れた後に、硫酸鉄に富んだ鉄液によつて硫化鉄鉄鉱を沈澱せしめ、この際に上述の如く硫黄鉄は角礫化されたものと思れる。然し左2番坑道に於ては今なお H_2S ガスの噴出をみる個処があり、現在もなお硫黄鉄の生成が認められるが、勿論不純硫黄鉄のなかでは硫化鉄鉄鉱の晶出に遅れたものもみられる。たとえば右二番坑道より産した硫黄鉄のなかには硫化鉄鉄鉱中に鉄染状又は脉状で産し、多量の硫化鉄鉄鉱を包有し、前者の如く硫化鉄鉄鉱脉より切断される事はない。又角礫状のものも、硫化鉄鉄鉱沈澱後の空洞を満たして生じている。而して硫黄鉄の生成と硫化鉄鉄鉱の生成との間には、常に密接な成因的関係が認められ、大部分のものがほとんど同時期に僅かな時間的な差で相次いで生成されたものであろう。

硫化鉄鉄鉱のほとんどは微細な白鉄鉱の集合体よりなり、極めて酸化しやすい。屢々仏頭状又は皮殻状をなし、カオリンや蛋白石を中心にして同心円状構造を示して生ずるものもある。Allen 及び Crenshaw¹⁾ によれば、母液が弱酸性の時は白鉄鉱のみを生じ、微弱酸性の時は黄鉄鉱と白鉄鉱の混合物を生じ、而して強酸性の場合には硫化鉄は全く沈澱しない。故に本鉄床に於ても硫化鉄を生ぜしめた母液の酸性度は余り強くなく弱酸性であつた事が考えられる。従つてかゝる鉄液が母岩へ変質作用をあたえた場合には、前述の如く相当に温度が高ければ高俊土や明礬石を生じ得るので、本鉄床でも鉄体に接してカオリンに富む粘土帯の発達を認むることが出来る。此処で興味深いのは右半番坑道中段に於ける母岩の変質で此処でも硫化鉄鉄鉱々体と弱変質岩との間には約 20~50cm に亘つて硫化鉄を鉄染せしめた青灰色粘土帯を生ずる。然し同一坑道内で硫黄鉄（不純、黒褐色~黄褐色）を多産する個処では粘土帯を認めず、硫黄鉄は未だ母岩の構造を残した白~灰白色の珪化帯（粘土状 指頭粉状化する）に接する。（第6図イ）この様な事実は又硫黄鉄が母岩と接する個処では常に認められる。（第6図ロ）、これは硫黄の生成は H_2S を含むガスの作用によつて行れたため、硫黄ガスの Si 以外の諸成分を溶出したため前者とは異つた変質作用を母岩の与えたものと思れる。

此等の硫化鉄に伴つて蛋白石の沈澱がみられ、仏頭状、皮殻状脉状及び不規則な塊状で産する。此様な珪酸は鉄液により母岩の粘土化（カオリン化）が進むにつれて²⁾、母岩より珪酸が鉄液中へ加えられ、更に温度の低下と共に硫化鉄の晶出後、再び珪酸は蛋白石として沈澱したものであろう。

然し又一方硫酸鉄溶液に於て、溶液の酸性度及び濃度が充分低い際には

1) E. T. Allen and J. L. Crenshaw: Am. Jour. Sci. XXXVIII 1914

2) 分析表にも明らかな如く粘土帯の珪酸はカオリンを生ずると共に減じて行く。

第 6 図 (イ) 右 1 半中段坑に於ける母岩の変質

第 6 図 (ロ)

E 弱変質岩 (原岩の構造明らか) 珪化を多少受く。	U 弱変質岩 (珪化作用をうく)
F 青粘土帯 (原岩の構造失れる、カオリン質)	V 青粘土帯 (カオリン質)
L 鉍体 (白鉄鉍を主とする)	W 白色粘土帯 (珪酸質)
G 珪化帯 (原岩の構造を残す)	Y 硫黄鉍
H 硫黄鉍	X 硫化鉄鉍
S 珪酸に富む白色粘土脈	

褐鉄鉍が沈澱するが、更に酸性度が高くなると鉄明礬石を生ずる。而して酸性度が稍高まり、又は H_2S ガスを有する溶液中では却つて明礬石は容易に侵され白鉄鉍を主とする硫化鉄鉍を沈澱せしむる。故にたとえ鉍体中 (又は周辺部) に明礬石を生じて、熱水溶液中へ溶出されてしもうが、此様に溶液中へ導入された Al^{+++} は溶液中の珪酸ゾルを凝膠せしめて容易に蛋白石を生ぜしめるので¹⁾、かゝる作用に依つても硫化鉄鉍に伴つて蛋白石の生成が行れるものと思れる。

次に“鷹ノ目”硫黄は黄色又は黄褐色半透明で不純硫黄を貫き、或は又不純硫黄が二次的に溶解して生じた空洞中に未だ流状構造を残して産する。前者に比べて純粹で、以上の鉍化作用終了後又は其途上に於て地下深处より上昇し来つた溶液が屢々外圧の急激な減少による噴騰又はガス化によつて、既成硫黄の再熔融により生じたものである。

以上の3者に就いて分光分析を行つた結果は次の如くである。

第4表 硫黄及び硫化鉄の分光分析

試料	Fe	Al	Si	Mg	Mn	Ti	Ba	Ca	Ag	Pb	Cu	Zn	Cd	Ge	As
不純硫黄	S	S	S	±~W	W	S	±~W	±	±	?	??	-	-	-	-
鷹ノ目硫黄	-	W	-	-	-	W	-	-	±	-	-	-	-	-	?
硫化鉄鉱	X	W	W	W	W	W	-	-	W~M	±~W	M	M	W	±	?

記号 S 強い, M 中間の強さ, W 弱い, ± 非常に弱い, ? 疑しい, ?? 極めて疑しい, X 主成分 (分析者: 国分信英)

第4表の如く鷹ノ目硫黄は初期生成の硫黄に比べて純粋である。又硫化鉄鉱中には Al, Si, Mg の外に Mn, Ti, Ag, Pb, Cu, Zn, Cd, Ge, 及び As を認むる。

VIII 結 語

i) 玖珠鉱山は砂礫層, 角礫岩及び火山灰中に発達する硫黄・硫化鉄鉱床で, 硫化鉄鉱は黒色土状乃至塊状の白鉄鉱を主とする。

ii) 鉄体の形は母岩の層理にのびた不規則な塊状又は扁豆状をなす。

iii) 多くの場合, 鉱体を包んで, カオリンに富む粘土帯が発達し, これを包んで更に珪化帯がみられる。即ち未変質岩より粘土帯珪化帯の順序に変質作用が行われている。

iv) 粘土帯では Al が固定され, Si の一部及び Mg, Ca, Fe アルカリのほとんどが溶出されるが, 多量の水が加えられる。

v) 珪化帯では Si 以外の諸成分は悉く溶出される。然し以上の各変質岩を通じて Ti には変化をみない。

vi) 硫化鉄鉱は弱酸性の含硫酸鉄熱水溶液より沈澱したものと思われるが, このため鉱体周辺部ではカオリンを含む粘土帯の発達をみるに至つたものである。従つて粘土帯の広狭は亦鉱床の探鉱に際して指針となり得る。