古遠部鉱山湯ノ沢鉱床のドレライト中に産する セリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物について

INTERSTRATIFIED SERICITE-MONTMORILLONITE OCCURRED IN DOLERITE
AT YUNOSAWA DEPOSITS, FURUTOBE KUROKO MINE, AKITA PREFECTURE

本 間 久 英 (Hisahide Honma)*

The interstratified sericite-montmorillonite was recognized at one of some dolerite dykes penetrating into the "siliceous ore" at the Yunosawa deposits, Furutobe Kuroko mine, Akita Prefecture.

The clay mineral is estimated as 70-80% sericite and 30-20% montmorillonite by means of X-ray method. But, the clay minerals occurred in the "siliceous ore" in the vicinity of the dyke are hydro-mica and interstratified sericite-montmorillonite of sericite dominant.

On the other hand, the interstratified sericite-montmorillonite occurred in the dolerite is interpreted as secondary altered products of chlorite (or amorphous materials of chlorite compositions) which were primary altered products of the dolerite on the basis of the experimental results and the mode of occurrence of the dyke.

1. はじめに

黒鉱鉱床に産する粘土鉱物のうちセリサイトやセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物は主要なものである。最近では、産状に基づくセリサイトの結晶度 (佐藤, 1968), 不良結晶質セリサイト帯の分布 (太田垣他, 1969), セリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物の普遍性 (Shirozu and Higashi, 1972; 白水他, 1972) などに関する研究報告がある。

今回、秋田県古遠部鉱山湯ノ沢鉱床中のドレライトダイクの一つに、変質産物としてセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物が認められた。

本小論では、この混合層鉱物の産状と主にX線の特徴に基づいて、セリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物の同定およびその生成変質に関する方向性を探ることを目的とした。比較のため、周囲の黄鉄鉱の鉱染している流紋岩 (以下“珪鉱”という) などに産する変質産物をも同時に取り扱った。

2. 産状と試料

古遠部鉱山湯ノ沢鉱床の地質と鉱床に関する全体的な

記載は、田中・蘆 (1968), Tanaka *et al.* (1974), 黒田・小田島 (1975) らによってすでに報告されているので、ここでは省略する。

今回の研究対象とした地点を含む坑内 (第1図) は黒鉱鉱物の種類・量比と珪化の程度によって強珪化帯と弱珪化帯 (黒田・小田島 1975) に分けることが可能である。本研究の対象地点は限定された部分 (第1図のA点) で、鉱体の周辺部に位置しており、水平的には上盤の枕状構造をもつ相内玄武岩類 (石井, 1963) とは 4~5m の所にあたる。

ダイク周辺の“珪鉱”は、弱珪化帯 (弱鉱化帯) にあたる。そこには、黄鉄鉱の小結晶が鉱染しているにすぎない。しかしながら、当鉱体においては稀である閃亜鉛鉱-方鉛鉱-黄銅鉱-重晶石の小脈や螢石の結晶を伴った赤味を帯びた重晶石の小脈などが局所的に認められる (第2図)。また、ダイク周辺には、流紋岩質角礫岩や淡緑色を呈する流紋岩質凝灰岩などの部分も認められる (第2図)。

一方、ドレライトダイクは“珪鉱”とは極めて明瞭な境をもって接している。坑内でのダイクの巾は、天盤付近で最大で約 30cm であるが、側盤では天盤より約 1.5 m の所でピンチアウトする様な形態を示している (第2

* 筑波大学地球科学系

第1図 湯ノ沢鉱床 300m レベル 南部坑道の岩相・鉱床図。

破線内は強化帯である。Aは研究対象地点、BはS-8の採取点を示す。1: “珪鉄” 2: 流紋岩の角礫帯 3: 鉄染された流紋岩質凝灰岩 4: 黄鉄 5: 黒鉄 6: 鉄石英 7: ドレライトダイク 8: 玄武岩類 9: 斑状黄銅鉄の濃集帯

図)。ダイクの色は、天盤付近では暗緑色を呈するが、側盤先端部付近では汚れたクリーム色を呈する。中間部では、漸移的な色を呈している。ダイク内の一部にすべり面らしきものも認められる。また、肉眼的にダイク中には、黄鉄鉱以外の不透明鉱物は認められない。その黄鉄鉱の産状は、第2図に示した様に、“珪鉄”との境界付近にその境界面に沿ってばー列に胚胎しており、平板状の結晶粒も“珪鉄”中に見られるものより大きい(3~7mm程度)。

今回の実験に用いた試料の採取地点は第2図に示した様に、ドレライト中からは天盤部と先端部より各1点、ダイク周辺の“珪鉄”中より2点、流紋岩質の角礫部と凝灰岩部より3点、その他に第1図のB点より1点の合計8地点である。

第2図 ダイク周辺のスケッチおよび試料採取地点。凡例は第1図に同じ。

3. 顕微鏡観察

顕微鏡下での薄片観察結果を簡単に記す。“珪鉄”は、細粒のモザイク状石英を主にし、斑晶として少量の斜長石が認められる。他に不透明鉱物（主に自形か半自形の黄鉄鉱）やセリサイトが認められる。とくにセリサイトの産状には三種の種類の認められる。すなわち、斜長石を交代している場合、モザイク状石英粒の中やその境界部に形成されている場合、そして不透明鉱物の周縁部に形成されている場合がそれである。また、“珪鉄”中には、時として不透明鉱物や方解石を含む石英細脈が認められる。流紋岩質凝灰岩は、セリサイトやクローライトの集合体、石英、不透明鉱物などで構成されている。こゝでも、やはり、セリサイトの一部は不透明鉱物（主に黄鉄鉱）の周縁部に形成されている。ダイクの天盤部付近で採取されたドレライトはいわゆるドレライト組織を示しており、石英、クローライトや方解石の集合体で構成されている。しかし、一部に少量のセリサイトも認められる。

4. 試料処理と結果

試料はすべて水燉したものを用いた。X線回折はスライドガラス板の定方位試料について行った。多形の判定には不定方位試料を用いた。エチレングリコール処理も必要に応じて行った。DTAは微量試料を用いて全試料について行った。

第3図は、定方位試料のX線回折図である。セリサイト鉱物*の(001)回折のd-値は、ドレライト中に産するものとその他のものではそれぞれ11.02-11.20Åと10.20-10.40Åの範囲にある。また、S-1とS-2には小さいが各々約9.5Åと約19Åにピークが認められる。その他、S-1、S-2とS-5にはクロライトのピークが認められる。

第3図 定方位試料のX線回折図

* (001) の回折が 10Å 付近の鉱物

不定方位試料のX線回折図はセリサイトの多形として1Mまたは1Mdと判定できる回折図を示している。このX線回折のd-値を第1表に示す。

S-1、S-2とS-3において、エチレングリコール処理をした。そのうち、明らかに混合層鉱物としての回折を示したS-1とS-2についてのX線回折図を第4図に示す。そのd-値の変化は第2表に示す。

第5図はDTA曲線図である。その結果、約600°Cの位置に一つの吸熱ピークを示すものと約600°Cと700°Cの位置に二つの吸熱ピークを示すものとに分けられる。

以上の実験結果と報告されている資料から次のことが言える。第4図に示されたセリサイト鉱物の(001)と(002)の回折線の半価巾は多少の膨潤層の存在 (Shirozu and Higashi, 1972) を暗示している。しかも、黒鉱鉱床中に産する1Md型セリサイトはセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物であろう (白水他, 1972) と言われている。さらに、DTA曲線はセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物や加水雲母と判定できる (下田, 1971) 図形を示している。従って、以上のことより、今回の試料のうちS-1、S-2、S-3とS-8のセリサイト鉱物はセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物であり、S-4～S-7のそれは加水雲母であるという判定をすることが出来る。また、S-1とS-2のセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物の混合比は、第5図と第2表を用いてMac Ewan *et al.* (1961) の図に照らしあわせて求めれば、セリサイト成分70～80%、モンモリロナイト成分30～20%と読みとれる。なお、S-3とS-8の混合比はセリサイト成分に極めて富んだものと読みとれる。

一方、クローライト (強度比 (001): (002): (003) = 15: 60: 25) はその組成図 (Oinuma *et al.*, 1972) よりMgに富むものであることが知られる。

5. 考 察

ドレライトダイクから採取した2ヶ所の試料 (S-1とS-2) において、クローライトを含めてそれぞれのピークの強度が明らかに異なっている。これは、顕微鏡観察の結果をふまえて、定性的に、S-1の試料では量的にクローライト/セリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物の比率が、S-2のものより大きいと見なしてさしつかえないであろう。また、湯ノ沢鉱床中のドレライトダイク中の変質産物はX線的には主にクローライトである (本間, 未発表)。さらに、ダイクの産状から次の事柄が考えられるであろう。すなわち、ドレライトの変質時期は鉱化時以降である。尖端部付近は形態的に変質に関連した水の

第1表 不定方位試料でのX線回折値

S-1		S-2		S-3		S-4		S-5		S-6		S-7		S-8	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
14.2*	23	19.0	12					14.2*	10						
11.05	100	11.20	100												
9.46	16			10.40	100	10.30	100	10.20	88	10.20	100	10.30	100	10.30	100
7.11*	77	7.14*	10			7.14*	3	7.14*	26	7.11*	2				
5.00	42	5.04	38	5.04	54	5.01	53	5.02	30	5.02	24	5.01	28	5.05	37
4.72*	20							4.73*	12						
4.47	19	4.48	16	4.50	18	4.49	6	4.48	6	4.49	3	4.48	4	4.48	8
				4.37	5	4.27	3							4.39	2
														4.27	3
				3.66	13	3.68	7			3.68	4			3.66	4
3.54*	47	3.52*	12			3.53*	3	3.54*	27	3.53*	3				
3.34	20	3.29	45	3.32	96	3.33	93	3.33	100	3.32	45	3.31	60	3.33	56
3.25	32														
3.03	26	2.99	7	3.08	14	3.08	5	3.00	12	3.00	4	2.99	5	3.07	8
2.84*	10	2.82*	6			2.87	3	2.84*	12	2.71	4				
				2.68	6	2.83*	3								
				2.60	6			2.60	4			2.57	5	2.58	12
2.56*	23	2.56*	18	2.57*	21	2.57*	10	2.56*	7						
		2.51	5	2.50	7	2.50	6	2.50	5	2.50	7	2.50	5	2.51	3
2.43*	12			2.46*	6			2.45*	3	2.43*	5				
2.32	6	2.38	9	2.39	9	2.38	5	2.39	3	2.39	3	2.38	3	2.39	4
2.28*	12	2.25*	4												
		2.14	7	2.14	10	2.14	6	2.14	7	2.13	3	2.14	4	2.14	5
2.02*	22	2.06*	7	2.00	53	2.00	47	2.00	45	2.00	22	2.00	29	2.00	29
1.97	19	1.99	21	1.95	7									1.95	2
1.90	11	1.92	7												
1.87*	10	1.89*	6									1.78	4	1.82	2
												1.72	4		
1.60	8	1.66	10	1.66	13	1.66	6	1.65	14	1.65	8	1.64	8	1.65	11
		1.63	3	1.63	6	1.64	5								
1.54*	13			1.52	4	1.52	4					1.52	3	1.54	2
1.50	15	1.50	10	1.50	14	1.50	10	1.50	5	1.50	4	1.50	3	1.50	4

* グローライトの回折。

第2表 S-1, S-2 におけるエチレングリコール処理前後のX線回折値

S - 1				S - 2			
d	I/I ₀	d**	I/I ₀ **	d	I/I ₀	d**	I/I ₀ **
		21.4	38	18.8	6	20.1	17
14.49*	20	14.49*	25	14.48*	2	14.48*	3
11.20	73	11.50	68	11.30	100	11.65	40
9.51	9	9.76	77	9.51	10	9.76	70
7.17*	100	7.15*	100	7.14*	6	7.14*	5
5.05	34	5.12	42	5.03	47	5.18	44
4.76*	30	4.74*	36	4.75*	3	4.78*	12
3.56*	49	3.55*	38	3.55*	5	3.55*	8
3.36	5	3.36	94	3.40	13	3.40	100
3.27	19			3.25	57		
3.04	2	3.04	83				

* グローライトの回折 ** エチレングリコール処理

第4図 エチレングリコール処理をした S-1, S-2 の X線回折図

よき通路であった。そして、変質に関与した水は、上昇熱水溶液、地下水あるいは海水などが考えられる。しかし、ダイク周辺の“珪鉱”には鉱化時以外の熱水変質作用による影響が認められないことや上盤の相内玄武岩類には枕状構造が認められることなどより、その水は地下に浸透した海水が主体をなしていたと考えても良いであろう。以上の様な粘土鉱物の量的問題、他ダイクでの主変質産物および産状による推測に基づけば、今回ドレライト中に産したセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物の生成過程に関して、一つの考え方として次の様な方向性を与えることが可能であろう。

すなわち、ドレライトダイクの形成→ドレライト構成鉱物の一部が地下に浸透した海水との反応により主に Mg に富むクローライトに変質→Mg に富むクローライト（結晶構造的には Mg に富むクローライト物質と表現した方がよいかもしれない）の一部一特にダイクの先端部一が地下に浸透中次第に変質していったであろう海水との反応により二次的変質をうけてセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物に変化した。

上記の方向性を受け入れた場合の二次的変質時におけ

第5図 DTA 曲線図

る化学的变化を単純に考えてみよう。すなわち、混合層鉱物としてではなく、単にセリサイト成分とモンモリロナイト成分 (11:3) が Mg に富むクローライトから生成されたものとして考える。ここで、 SiO_2 に飽和し、各粘土鉱物が化学量論的に Mg 型クローライト*、セリサイト**、Mg 型モンモリロナイト*** と仮定する。このとき、

* $\text{Mg}_8\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

** $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

*** $\text{Mg}_{0.187}\text{Al}_{2.82}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

なる化学式を書くことができる (Helgeson, 1969 による)。このことは、上記反応系において、二次的変質作用に関与した地下に浸透した海水の性質について次の様に考えられる。すなわち、まず、長石類、輝石類などが地下に浸透した海水と反応してクローライトが形成される。この時、変質した海水中には H^+ や K^+ などについてはその濃度が増加し、 Al^{3+} や Mg^{2+} についてはそれが減少する。さらに、この様に変質した海水は地下に浸透中にガラス類などをとかし込むことによって Al^{3+} などの濃度を増しているであらう。そして、この様に変質した海水は一特に、ダイクの尖端部付近でクローライトを変質させるだけのポテンシャルをもったであろうと考えられる。なお、五十島鉱山産のトースダイトや 2M_1 型セリサイトの生成に関して同種の方向性が考えられている (Imai and Watanabe, 1972)。

一方、最近では、黒鉱鉱液も現在の海水に近い化学組成をもっていたと推定されている (Kajiwar, 1973; Honma, 1973)。このことは、“珪鉱”やドレライトの一部が鉱液やそれと同種の地下に浸透した海水によって、原岩の差や初成、二次成にかかわらず同種のセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物に変化したものと考えられる。しかしながら、“珪鉱”一少なくとも一部一の変質は恐らく鉱化時の温度、 $150^\circ\sim 200^\circ\text{C}$ (本間・宮沢, 1969) で行なわれ、加水雲母とセリサイト成分に極めて富むセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物が形成された。そして、より低温であろう地下に浸透した海水による二次的変質をうけたドレライト中には 7-8:3-2 の比をもつセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物や規則型混合層鉱物と思われるものが生成されている。このセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物の混合比に関しては、温度的に、地熱地帯等の結果 (Steiner, 1968; Muffler and White, 1969) と比較的良好一致を示している。

6. おわりに

今まで、ドレライト中に産するセリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物の生成に関する方向性について取り扱ってきた。しかし、“珪鉱”の変質にも興味ある問題が残されている。すなわち、石英の変質、流紋岩質凝灰岩中に産する多量のクローライト、硫化鉱物周辺部に形成されているセリサイト鉱物などの問題は今後の研究課題であらう。

なお、本研究にあたり、労働省労働衛生研究所の神山宜彦博士にはいろいろ示唆をうけた。ここに感謝の意を表する。

引用文献

- Helgeson, H.C. (1969), Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. Jour. Sci.*, **267**, 729-804.
- 本間久美・宮沢俊弥 (1969), 黒鉱鉱床の生成温度について (1)—古達部湯ノ沢鉱床の生成温度。(要旨) 鉱山地質, **19**, 73.
- Honma, H. (1973) Study on the genesis of the Furutobe kuroko deposits Akita Prefecture, Japan. Doctoral thesis of Tokyo Univ. Educat. Japan.
- Imai, N. and Watanabe, K. (1972), Tosudite-bearing clay associated with fluor spar deposits of the Igashima mine, Niigata Prefecture, Northeastern Japan. 鉱山地質, **22**, 43-66.
- 石井康夫 (1963), 相内鉱山探査業務の過程. 鉱山地質, **13**, 79-86.
- Kajiwar, Y. (1973), Chemical composition of ore-forming solution responsible for the Kuroko type mineralization in Japan. *Geochem. Jour.*, **6**, 141-149.
- 黒田英夫・小田島吉次 (1975), 古達部鉱山の鉱床と探査—特に珪鉱帯について. 鉱山地質, **25**, 195-216.
- MacEwan, D.M.C., Ruiz Amil, A. and Brown, G. (1961), Interstratified clay minerals. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals, 393-445 (ed. by Brown, G.) Mineralogical Society, London.
- Muffler, L.J.P. and White, D.E. (1969). Active metamorphism of upper Cenozoic sediments in the Salton Sea geothermal field and Salton Trough, Southeastern California. *Geol. Surv. Amer. Bull.*, **80**, 157-182.
- Oinuma, K., Shimoda, S. and Sudo, T. (1972), Triangular diagrams for surveying chemical compositions of chlorites. *Jour. Toyo Univ. Gen. Educ.*, **15**, 1-33.
- 太田垣亨, 塚田 靖, 長田武司, 藤岡洋介 (1969), 釈迦内鉱山付近の地質鉱床 (2), 特に母岩の変質について. 鉱山地質, **19**, 285-298.
- 佐藤壮郎 (1968), 秋田県小坂鉱山内の岱西鉱床とその生成機構. 鉱山地質, **18**, 241-256.
- 下田 右 (1971), 粘土鉱物の示差熱分析. 粘土科学, **11**, 174-187.
- Shirozu, H. and Higashi, S. (1972), X-ray examination of sericite minerals associated with the Kuroko deposits. *Clay Sci.*, **4**, 137-142.
- 白水晴雄, 伊達 武, 東 正治 (1972), 北鹿地域の黒鉱鉱床に伴う粘土鉱物, とくに絹雲母鉱物のX線の性質と産状との関係. 鉱山地質, **22**, 393-402.
- Steiner, A. (1968), Clay minerals in hydrothermally altered rocks at Wairakei, New Zealand.

- Clays and Clay mineral*, **16**, 193-213.
- 田中 威, 盧 光映 (1969), 古達部鉾山の地質・鉾床・
鉾山地質, **19**, 312-332.
- Tanaka, T., Kuroda, H., Kusaka, H. and
Odashima, Y. (1974), Geology of the Furutobe
mine, Akita Prefecture. *Mining Geol. Spec.
Issue.*, No. 6, 67-78.