低温熱水性硫化鉄鉱床に伴う粘土鉱物の一例

A Clay Mineral Accompanied by Epithermal
Iron Sulphide Deposits

木 下 亀 城* (Kameki Kinoshita)

田 中 信 也* (Shin-ya Tanaka)

1. 前 言

金属鉱床に伴う粘土鉱物の一例として、低温熱水溶液によつて、地表附近で生成された道祖鉱山の脈状硫化鉄鉱床の母岩の変質を研究した。当鉱山の母岩は鉱床に最も接近した部分では鉱脈に平行な狭い緑色粘土化帯を形成するが、鉱床より隔たると漂白されて一見珪化岩様の白色岩石に変わる。

硫酸性の浅熱水性溶液が火山岩に作用すると、カオリン化、ハロイサイト化、珪質化、明礬石化等の諸変質作用が行われるのが最も普通である。しかし、ここに問題とした緑色粘土は Fe^{III} —モンモリロナイトよりなる。通常モンモリロナイドはアルカリ溶液より晶出するものとされているが、このモンモリロナイドを鉱物学的見地より検討し、併せて硫化鉄鉱の生成環境について考察した。

2. 地質及び鉱床の概略

道祖鉱山は熊本県球磨郡一勝地村大字道原字三ヶ浦にあり、肥薩線那良口駅より南方 11 km に位する。

本地区一帯の地質は輝石安山岩より成り、南部では走向東西で、南へ 20° に傾く第三紀層の頁岩及び凝灰岩の互層がこれを被覆している。

鉱床は輝石安山岩中に巾 5~10 cm の脈状をなしている。これに接する母岩は緑色緻密で、滑らかな触感を与える粘土鉱物よりなる。この粘土帯は通常極めて薄く (2~3 mm)、鉱床の走向に平行に連続的に分布する。さらにこれより隔たつた母岩は漂白され、やや粗しような灰白色珪化帯を作っている。すなわち、硫化鉄鉱々体を中心とし、外側に向つて、緑色粘土化帯→

* 九州大学工学部採鉱学教室

灰白色珪化帯→輝石安山岩の順で漸移し、相互の境界は明らかでない。

鉱床を構成する鉱石は硫化鉄鉱で、黄鉄鉱と白鉄鉱とより成り、上部はほとんど白鉄鉱のみであるが、下部に進むに従い漸次黄鉄鉱が増加する。

これらの硫化鉄鉱はつねに、帯状あるいは皮殻状の黄鉄鉱及び白鉄鉱で累帯配列をなし、この中で酸化作用を受けた白鉄鉱の部分は分解し、表面に白色針状の硫酸鉄を生ずる。この硫化鉄鉱々は晶洞に富み、晶洞の内部はしばしば葡萄状を構造示す淡緑色玉髄質石英で充填され、かつ、その玉髄質石英は硫化鉄鉱を貫ぬいて発達する。

硫化鉄鉱を反射顕微鏡で観察すれば（図版 I, 第 1 図）、クリーム黄色の黄鉄鉱と帯青クリーム黄色の反射を示す白鉄鉱とが同心円状あるいは帯状をなし、これを前記の玉髄質石英が貫ぬく。この石英の中にも黄鉄鉱を夾有する。玉髄質石英はやや樹脂状の光沢を有し、葡萄状、乳頭状を呈し、鏡下では平行乃至は放射状繊維の集合から成る。屈折率は石英よりも低い。

この鉱石に隣接する緑色粘土は鏡下では、淡緑色の微細な鉱物の集合体から成り、黄鉄鉱の微晶が鉱染している。屈折率*は低く、 $1.505 < n < 1.510$ の範囲内にあつて、多色性及び干渉色は共に弱い。

緑色粘土の外側に産する白色粗しような岩石を鏡下で観察すれば、原岩の輝石安山岩の流品質構造を保ち、斜長石 (0.1mm) やハリ質石英基は粒状石英あるいはモンモリロノイドで交代されてももとのままの形態を保持し、輝石の斑晶も内部はまったく溶脱されて空隙となつているにも拘らず、なお外形は保持されている。この空隙の外縁に沿つて、粒状石英が簇生し、またその周辺近くに不透明鉱物が晶出している。なお、この珪化岩を貫ぬく不等粒石英の細脈が各所に見られる。

3. 緑色粘土の鉱物学的性質

i) 化学組成 上記の滑らかな触感を与える緑色の緻密な粘土を手選し、これを粉末に破砕し、プロモフォルム重液 (比重 2.89, 15°C) 中で分散させて、鉱染している硫化鉄を沈澱させ、さらに、これを水中で分散させたものを濃縮し、アルコールで洗滌後、風乾状態で乾燥したのにつき化学分析を行つた (第 1 表)。なお、少量の微細な硫化鉄が混入しており、純度の高い緑色粘土を採集することは容易でないことが結果から知られる。

* W. F. Foshag³⁾ によれば Fe^{III}—モンモリロナイトやノントロナイトは標式的なモンモリロナイトに比べて屈折率が高く、最も低いものでも $\alpha = 1.523$ である。

第 1 図 硫化鉄鈹の反射顕微鏡写真
硫化鉄鈹と綠色玉髓質石英との累帯配列及び同質石英の裂罅充填 ×30

第 3 図 一勝地産綠色粘土の電子顕微鏡写真
×10,000

第 1 表 化 学 組 成

	wt %	mol. ratio		
SiO ₂	44.11%	0.734	3.80	3.80
Al ₂ O ₃	18.11	0.177	1.80	0.20
Fe ₂ O ₃ }	4.25	0.026	0.26	0.26
FeO }				
MnO	0.08	0.001		
CaO	—	—		
MgO	1.91	0.047	0.24	0.24
Na ₂ O }	n.d.			
K ₂ O }				
H ₂ O (—)	11.20			
H ₂ O (+)	14.20			

この組成値からこの緑色粘土は 2:1 型の粘土鉱物に分類され, C. S. Ross 及び S. B. Hendricks の方式を採用すれば構造式は次のようになる。

即ち, 四面体層の中の珪素の一部をアルミニウムによつて置き換え, さらに八面体層のアルミニウムは三価の鉄, マグネシウムによつて置換されたような構造式を持つものである。なお, この構造式の算出にあたっては, O₁₀(OH)₂ とし, 陰イオンの数を 24 として導びき出した。この緑色粘土は Fe^{III} の比較的多い 2:1 型の粘土鉱物である。

ii) 示差熱分析による解析 手選した試料を熱分析実験に使用し, 炉の上昇温度は平均 10°/min になるように抵抗を加減した。

第 2 図から知られるように, 125°, 685°, 895°C 附近にそれぞれ吸熱反応を, さらに 925°C 附近に若干の発熱反応を認めた。これらの現象からモンモリロナイトに属することが推測される。

須藤俊男²⁾によれば, Fe^{III} の多い, いわゆる Fe^{III} を吸着した Fe^{III}—モンモリロナイト及びノントロナイトでは 900~1000°C 附近の発熱反応は標式的なモンモリロナイトと比較して, 低温側へ移行し, またこの発熱反応の直前に起る吸熱反応は不明瞭である。反対に Mg の吸着量が多くなれば, 上述の逆の現象が認められる。(サボナイトは例外である。)

さらに中間の吸熱反応 (OH の破壊に基づく反応) はノントロナイトにお

いては $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ に認められるものであるが、当試料は 500°C 附近に著しい発熱ピークが起るため、もし、ノントロナイトであると仮定しても、この発熱ピークと重なつて、ノントロナイトの吸熱ピークは認め難くなるであろう。この緑色粘土は前述のように 685°C 附近に吸熱反応を認めるため、ノントロナイトよりもむしろ Fe^{III} —モンモリロナイトと判定される。

なお、 475°C 附近の発熱ピークは硫化鉄の汚染に基づくものである。

第 2 図 示差熱分析曲線

iii) **X 線廻折計数装置による検討** X 線廻折計数装置 (ノレルコ) により粉末線の濃度分布を求め、格子面間隔を決定し、鉱物の判定の一助とした。これに用いた試料は化学分析に用いたものと同種のものである。その結果を従来のモンモリロナイト及びノントロナイトの X 線粉末線と対比して第 2 表に記載する。指数は G. Nagelschmidt⁵⁾ 及び須藤俊男⁶⁾ による。

本緑色粘土鉱物では $(0\cdot6\cdot33)$ に相当する $1.50\text{ \AA}$ 附近の廻折線を明らかに認めるので、その主成分鉱物は dioctahedral 型⁷⁾ であることが明らかである。モンモリロナイトとノントロナイトを X 線廻折線のみから区別することは困難であるが、一般にモンモリロナイトの $(0\cdot6\cdot33)$ の廻折線は、 $1.50\text{ \AA}$ よりも低く、ノントロナイトでは高い格子間隔を有する傾向がある。

なお、信頼度を高めるため、エチレングリコール処理⁸⁾ を行つた。 (001) の廻折線が $15.5\text{ \AA}$ より $17.0\text{ \AA}$ に変化し、 300°C に加熱した試料は $15.5\text{ \AA}$ より $9.6\text{ \AA}$ に減少する。従つて、この粘土はモンモリロナイトであることは明確である。

iv) **電子顕微鏡による解析** 以上の諸種の実験結果より、主成分粘土鉱物は Fe^{III} —モンモリロナイトであることが明らかにされたが、他に混在物

第 2 表 モンモリロナイト，ノントロナイトの X 線粉末線対比表

指 数	1	2	3	4	5	6	7
	$d(\text{\AA})$ I	$d(\text{\AA})$ I (s)	$d(\text{\AA})$ I	$d(\text{\AA})$ I	$d(\text{\AA})$ I	$d(\text{\AA})$ I	$d(\text{\AA})$ I
(001)	— —	— — —	— —	— —	— —	— —	15.5 vvs
(003)	— —	— — —	— —	— —	— —	— —	5.2 w
(0·2·11)	4.5 } 4.3 } s	4.60 vs vbr	4.5 vs	4.55 vs	4.56 s	4.55 vs	4.5 st
	— —	— — —	— —	— —	— —	— —	— —
(005)	— —	— — —	— —	— —	— —	— —	3.30 w(Q)
	— —	— — —	— —	— —	— —	— —	3.10 w
	— —	— — —	2.61 } 2.55 } vs	2.6 s	2.64 } s	2.62 s	— —
(1·3·20)	2.56 } 2.50 } s	2.55 s vbr	2.55 } 2.41 } vs	— —	2.56 } s	2.56 m	2.57 m
	2.20 vvw	2.217 vw br	2.24 } 2.15 } vw	— —	— —	— —	2.23 vvw
	— —	— — —	1.905 vw	— —	— —	— —	— —
	1.69 } 1.67 } m	— — —	1.708 } 1.682 } m	1.72 } 1.67 } w	1.715 } 1.668 } w	1.716 } 1.668 } w	1.69 vw
(31·15·24)	1.49 } 1.48 } s	1.489 vs vsh	1.497 vs	1.52 s	1.518 vs	1.519 vs	1.49 m
(0·6·33)	— —	— — —	— —	— —	— —	— —	— —
(2·6·40)	1.285 } 1.275 } m	1.286 m br	1.292 m	1.31 w	1.318 } 1.300 } vvw	1.316 } 1.300 } w	— —
(35·17·24)	1.235 w	1.241 m sh	1.247 m	1.26 w	1.260 w	1.266 } 1.246 } w	— —
	— —	— — —	— —	— —	— —	— —	— —

1 Montmorillonite (Nagelschmidt) 1942

2 " (Mac Ewan)

3 " (Nagelschmidt) 1938

4 Nontronite (Nagelschmidt) 1942

5 " (Nagelschmidt) 1938

6 " (Nagelschmidt) 1938

7 Fe^{III} Montmorillonite (一勝地産緑色粘土) 対陰極 Cu, フィルター Ni, 電圧 35 kV, 電流 15 mA, scanning factor 8-1-4.

vvs: very very strong, vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak, vvw: very very weak, (s): shape, vbr: very broad, br: broad, sh: sharp, vsh: very sharp. (Q): 石英

があるか否かを電子顕微鏡により検討した。(図版 I 第 3 図)

取扱つた試料は薄い不定形板状，あるいは鱗片状の外形を示すものの集合体から成り，ノントロナイトの特徴的な形態，すなわち，棒状あるいは短冊

状の形態は認め得ない。

4. 珪化岩中の微細粘土鉱物

母岩の珪化岩石の顕微鏡的記載は前に述べたが、この珪化岩を粉末にし、ノレルコで検討したところ、石英以外の廻折線として $12.6 \text{ \AA}$ のものを認めた。この値の格子間隔を有するものにはモンモリロナイト、セピオライト及びスチルプロメレン等がある。なお、この珪化岩の粉末の示差熱分析試験を行つたが、石英の変位点 (575°C) の吸熱ピークのみが認められ、他に明らかなピークは認められなかつた。また、ノレルコにより、エチレングリコールで処理した試料について、 $2\theta=10^\circ$ 以下の測定を行つた。結果は、 $12.6 \text{ \AA}$ の廻折線が $17 \text{ \AA}$ まで膨脹し、モンモリロナイドの混入が確実視される。また未処理の珪化岩の X 線廻折線では、 $(0\cdot6\cdot33)$ に相当する $1.50 \text{ \AA}$ 附近の廻折線が認められ、dioctahedral モンモリロナイドである。

以上のように、珪化岩の構成鉱物は、石英以外に dioctahedral モンモリロナイドが少量混在する。珪化岩中に明礬石あるいはクリストバライトの存在する事実は明らかにされているが、かかる例はまだ文献に発表されておらず、興味がある。

第 3 表 硫化鉄の X 線廻折線表

$d(\text{\AA})$	I	備考	$d(\text{\AA})$	I	備考
4.27	17	Q.	1.760	6	M.
3.51	7	M.	1.675	9	M.
3.34	53	Q.	1.663	8	Q.
3.13	13	P.	1.634	43	P.
2.72	38	M. P.	1.611	7	M.
2.42	24	Q. M. P.	1.570	11	P.
2.28	5	Q. M.	1.542	12	Q.
2.21	15	Q. P.	1.504	10	M. P.
2.056	6	M.	1.448	13	P.
1.983	7	Q.	1.429	7	M.
1.916	15	M. P.	1.375	11	M.
1.861	12	M.	1.365	5	M.
1.819	16	Q.			

撮影条件: 対陰極 Cu, フィルター Ni, 電圧 30 kV, 電流 15 mA, scanning factor 8-1-4.

Q: 石英, M: 白鉄鉱, P: 黄鉄鉱.

5. 硫化鉄鉱の鉱物学的検討

道祖鉱山の硫化鉄では前に述べたように白鉄鉱と黄鉄鉱とが共存する。硫化鉄の粉末 X 線廻折線をノレルコで求めた結果を第 3 表に示す。

第 3 表より知り得る如く、硫化鉄は黄鉄鉱及び白鉄鉱より成り、これらの外に石英をまじえている。

要するに一勝地産の硫化鉄は白鉄鉱及び黄鉄鉱が累帯的に配列し melnikovite⁹⁾¹⁰⁾ に近く、いわゆるゲル状 FeS_2 から晶出したものである。

硫化鉄の生成環境に関しては、著名な E. T. Allen ならびに J. L. Crenshaw の研究によれば、鉱液が微酸性の時は白鉄鉱を生じ、中性近くになれば白鉄鉱及び黄鉄鉱が混在し、鉱液が中性乃至弱アルカリ性になれば黄鉄鉱のみを生成する。また M. J. Barger, 今井秀喜は白鉄鉱より黄鉄鉱への転移は酸性溶液の環境では可能であることを認めているが、逆に黄鉄鉱より白鉄鉱への転移は困難であることを報告している。

地質及び鉱床の項で概略を述べた如く、上部では主に不安定な白鉄鉱より成り、しかも母岩の変質作用は下部の白鉄鉱及び黄鉄鉱の共存地域の母岩の変質に比べて、緑色粘土化帯を認めず、直ちに珪化岩帯に接している。これらの鉱床学的環境と上述の研究報告を対照して、この鉱床を作つた上昇溶液は pH が中性溶液に極めて近いものであつたと推測される。このような硫化鉄の沈殿生成されたのと同じ環境で、珪酸ゲルから漸次淡緑色玉髓質石英が晶出したものと解釈される。

さらにこのように考えると、緑色 Fe^{III} —モンモリロナイトの粘土帯（モンモリロナイトは塩基の多いアルカリ性溶液の環境で生成されやすい）の生成の説明も好都合である。

6. 結 論

低温熱水溶液の作用による母岩の変質の一例として、熊本県球磨郡一勝地村の硫化鉄鉱に伴つて産する緑色粘土鉱物について記述した。

鉱体の中心部では硫化鉄鉱は白鉄鉱及び黄鉄鉱の同心円状配列をなして賦存するが、上部に進むに従い、漸次白鉄鉱へと移り変る。この緑色粘土は白鉄鉱及び黄鉄鉱が共存する個所に限り見出され、鉱脈に接して、しかもそれに平行に発達し、その外側は珪化岩に移り変る。

粉末 X 線廻折線、示差熱分析、電子顕微鏡写真及び化学分析等の研究から、

この緑色粘土は dioctahedral 型の Fe^{III} —モンモリロナイトであると判断される。

その外側にある珪化岩は輝石安山岩が珪化したもので、大部分は細かい石英によつて交代されているが、一部ではモンモリロナイド（恐らくこれも dioctahedral 型）によつて交代されていることが明らかにされた。

なお、累帯配列をなす硫化鉄鉱は黄鉄鉱及び白鉄鉱から成るいわゆる melnikovite ようのものから晶出したもので、上昇溶液は pH が中性に近いものであり、同様な環境の下に、珪酸ゲルから緑色玉髄質石英をも晶出し、周囲の母岩に発達する緑色粘土鉱物も生成したものであらうことが推測される。

終りに臨み、ノルコ委員会委員渡辺武男教授、また種々貴重な御助言を給つた須藤俊男教授に深甚な謝意を表わす。

文 献

- 1) 木下亀城：九州鉱山誌，11 No. 8. (1940).
- 2) 須藤俊男：粘土鉱物，(1953).
- 3) Ross, C. S. and S. B. Hendricks : U. S. Geol. Surv. Bull., Prof. Papers, 205 B, 23 (1945).
- 4) T. Sudo: Proc. Imp. Acad. Japan, 26 No. 2-5 (1950).
T. Sudo and S. Ōta : Jour. Geol. Soc. Japan, 55 85 (1949).
- 5) G. Nagelschmidt: Z. Krist., 7 120 (1934).
- 6) 須藤俊男：前出
- 7) G. W. Brindley: X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, (1952).
- 8) G. W. Brindley：前出
- 9) A. Pabst: Am. Min., 25 (1940).
- 10) P. Ramdohr: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Akad. Verlag. Berlin, (1950).

(1955 年 11 月 1 日受理)