大分県丹生鉱山における 含ニッケル粘土鉱物

Nickeliferous clay mineral from Niū Mine, Ōita Prefecture

木下亀城* (Kameki Kinoshita)

田中 信也* (Nobuya Tanaka)

本田 庸夫* (Tuneo Honda)

1. 緒 言

筆者等は数年前から一般に関心の薄いニッケル珪酸塩鉱物の研究を行い、まず手始めにいわゆる「ケイニッケル鉱」の鉱物学的性質の決定を試みた。たまたま、筆者等の1人木下が十数年前に調査した大分県の丹生鉱山¹⁾の淡青色軟質鉱物を研究に使用した結果、当時、便宜上いわゆる「ケイニッケル鉱」と仮称していたものはモンモリロン石に属するもので、ケイニッケル鉱とはその性質に種々の相違のあることが判明した。更に、この淡青色軟質鉱物中に含まれるニッケルはモンモリロン石のマグネシウム原子の一部がニッケルで置換されたものであり、吸着されたものではないことがわかった。

これに類似する例として、花岡鉱山産の緑色粘土²⁾及び大谷産の「みそ」と呼ばれる緑色粘土³⁾(両者は須藤俊男の研究)並びに一勝地産の緑色粘土⁴⁾(木下亀城・田中 信也の研究)などがあるが、これらの粘土はいずれも、モンモリロン石格子内のアルミニウム原子の一部が三価の鉄で同形イオン置換して出来たものである。

筆者等の研究によれば丹生鉱山産の淡青色軟質鉱物も、恐らくこのような性質によって生成されたものと考えられる。

2. 丹生鉱山の鉱床

丹生鉱山は大分県大分郡丹生村にある。鉱床は結晶片岩を母岩とし、セキボク片岩の片理に略平行して発達する含ニッケルケイシツ岩及びハクウン・リョウクド岩である。鉱体はレンズ状ないし板状をなし、丹生村赤迫附近では鍾巾8mに達する。この鉱体は走向断層に沿った擾乱帯に生成されたもので、淡青色のタンパク石またはギョクズイ、その間に淡青色軟質鉱物を挟み、時にシンジャを伴っている。また、本地方には、この他に数枚の鉱体が発見さ

* 九州大学工学部採鉱学教室

れるが、いずれも走向断層に沿うものである。

一般に含ニッケルケイシツ岩およびハクウン・リョウクド岩は常にジャモン岩を伴ない、これと成因的關係を有するものと考えられている。丹生鉱山の場合も、上記走向断層の擾乱帯を更に東部へ追跡すれば、擾乱帯に沿う脈状のジャモン岩が認められ、その岩脈の一部とセキボク片岩との接触部には含ニッケルケイシツ岩の発達するものがあるので、本鉱床も、やはり、ジャモン岩と成因的關係を有するものと考えられる。

これらのニッケルケイシツ岩およびハクウン・リョウクド岩を構成する鉱物はいずれも低温の水溶液から沈澱したもので、その中に含まれているニッケルはジャモン岩中の微量なニッケル度分が天水の作用によって溶解摘出され、岩石の裂隙に分泌沈澱したものである。本題に掲げた含ニッケル粘土鉱物もこのような過程を経て生成されたものと考えられる。

3. 肉眼的性質

淡青色軟質粘土鉱物を含む鉱石は肉眼的に黄土色の細脈ないし網状をなすクカイ石（塩酸にて発泡せず）と淡青色の脆い軟質鉱物ならびに含ニッケルータンパク石とからなる。青色鉱物は局部的にロウ石様の外観を呈し時に平滑な割目を認めるが、大部分は参差状の割目を示す。タンパク石はその中心部では純白であるが周縁部では外側の淡青色軟質粘土に近づくに従い次第に青色を加える。

4. 顕微鏡的性質

鏡下では淡青色鉱物は細い鱗片状の集合体をなし、一定方向に配列し、屈折率、複屈折は共に低い。これが、後述のニッケルモンモリロン石である。このニッケルモンモリロン石を貫いて複屈折の高いクカイ石の細脈が網目状に分布する。更にクカイ石はタンパク石をも貫く。(Plate I, Photo. 1 および 2 参照) また、クカイ石脈中にはバルサムより高い屈折率を有する細い不定形板状の微細鉱物を認める。これが、恐らくカオリナイトであると推測する。(Plate II, Photo. 3 および 4 参照)

5. 化 学 成 分

淡青色軟質粘鉱物を手選によって分離採集し分析を行った結果は Table 1 の如くである。

当初、筆者等は分析の結果がケイニッケル鉱の化学組成に近似するものと

Table 1. Chemical analysis of nickeliferous clay mineral from Niū mine.

成 分	Wt. %
H ₂ O —	10.52
H ₂ O +	9.74
SiO ₂	53.07
Al ₂ O ₃	16.03
Fe ₂ O ₃	0.94
FeO	nil
MnO	tr
CaO	2.47
MgO	5.50
NiO	1.45
Na ₂ O	0.10
K ₂ O	tr
Total	99.82
塩基置換容量 me/100g	61
SiO/Al ₂ O ₃	5.3

予測していたが、予測に反して16%のアルミナが検出された。これは、恐らく後記のモンモリロン石およびカオリナイトに起因するものと考えられる。

また、ニッケルは1.45%となっている。この場合、ニッケルの賦存状態として次の4条件が考えられる。

- (1) 結晶格子中に同形置換として位置する場合
- (2) 粘土に吸着されている場合

(3) クカイ石中に賦存している場合

(4) タンパク石中に賦存している場合

(3)の場合、クカイ石を温塩酸(1:1)に溶解して分析した結果、ニッケル量は0.11%に過ぎず、いわゆるニッケル—クカイ石としてニッケル分の微量な存在は認め得るが、ニッケルの総量1.45%に対しては基だ低い値を示している。

(2)の場合、*pH*. 7 の醋酸アンモン処理を行い、その粘土をアンモニヤイオンで置換し、この場合に遊離するニッケルを定量したところ、痕跡を残すに過ぎなかった。

(4)の場合も化学分析の結果は痕跡を残すのみであった。

従って、大部分のニッケルは(1)の場合の形で賦存するものと考えられる。また、塩基置換容量 (Table 1 参照) が他の粘土鉱物に比べて高い(me/100g ; 61) のはモンモリロン石の賦存を推測し得るし、分析値の吸着水 (10.52%) および苦土の含有量 (MgO ; 5.5%) から同時に頷くことができる。たゞし、苦土の一部はクカイ石の混入に基ずくものである。(クカイ石の混入はX線廻折線から検出されている)

この場合、本分析試料の主成分鉱物をモンモリロン石と推定して、標式的なモンモリロン石と比較すれば、珪酸の量 (SiO_2 ; 53.07%) が多過ぎる。すなわち、分析値から算出した珪礬比は 5.3 で、古くから分類に使用されている比は大凡そ 4 であり、その間にかなりの差がある。しかしこの珪礬比の大きな原因は試料に夾雑する珪酸ゲルあるいはタンパク石に起因するものと考えるのが妥当である。

6. 示差熱分析による解析

前記の如く、筆者等は化学組成あるいは塩基置換容量を基として、モンモリロン石の存在を推定したが、こゝでは示差熱分析の結果について述べる。

試料がタンパク石やクカイ石と密接に賦存する為、その採集は甚だ困難を伴う。従って、実験試料として使用した量は、普通熱分析に用いている量に比べ極く少量となった。その示差熱分析の結果は Fig. 1 の如くである。

Fig. 1. D. T. A. curve of nickeliferous clay mineral from Niū mine.

低温脱水反応による吸熱ピークの反応の外に、 $500^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ までの範囲内で 3 回に亘る吸熱ピークを認める。この内、 550°C のピークは X 線廻折線の解析で後述するようにカオリナイト、なお 710°C , 890°C の二段のピークはモンモリロン石による吸熱ピークと考えるのが妥当である。また、これらのピークの外に 925°C 附近にて新生鉱物の晶出を見る微弱な発熱ピークが認められる。

前述推定のニッケルモンモリロン石に類似し、同位置換するものに鉄モンモリロン石があるが、後者の場合は、六配位の位置を占めるアルミニウムの一部が三価の鉄で置換されたもので、 900°C 附近の発熱ピークは標式的なモンモリロン石に比べて低温側に移行することが報告されている。しか

し、本試料の場合はそのような傾向を認めない。

いわゆるケイニッケル鉱⁶⁾ およびニッケル—ジュウエライト⁷⁾ の示差熱分析曲線は、吸熱ピークの外に $600^{\circ}\text{C} \sim 810^{\circ}\text{C}$ までに二回ピークがあり、更に 820°C 附近にて発熱ピークが現られる。

また、サポー石⁸⁾の場合は吸着水と交換性マグネシウムの存在により 350°C 附近までに二回の吸熱ピークがあり、 700°C 附近ではピークを認め得る場合と認め得ぬ場合と両者の型があり、更に 900°C 近くでは顕著な吸熱ピークがあり、それ以上の温度では発熱ピークを認めない。

従って、試料の淡青色軟質粘土鉱物はカオリナイトとモンモリロン石の両者によって構成されるものであると予想する。

7. X線廻折線による解析

次に化学分析に用いた試料と同じ試料をX線廻折線により解析すれば、Table 2, Table 3, Fig. 2-A の如くなる。

Table 2. Diffraction data for kaolinite & montmorillonite.

Kaolinite*			Montmorillonite**			Niū Min:	
hkl	d	I	hkl	d	I	d	I***
001	7.15	10	002	15.2	20	15.20	over scale
						7.16	50
			003	5.03	3	5.01	55
020	4.45	4	{ 110 020	4.512	10	4.49	72
$\bar{1}\bar{1}0$	4.35	6		4.326	0.5	4.31	50
$11\bar{1}$	4.17	6				4.13	61
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	4.12	3				4.11	62
$02\bar{1}$	3.837	4				3.78	35
021	3.734	2				3.704	37
002	3.566	10				3.59	50
111	3.365	4				3.354	28
						3.240	2? ?
$11\bar{2}$	3.138	2				3.144	28
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	3.091	2	005	3.093		3.051	43
						3.021	52 ?
						2.893	50 D
022	2.748	2				2.748	17
{ 201, 130 130	2.553	8	{ 130 200	2.578	10	2.561	27

{ 131 112	2.521	4				2.510	30
{ 131 112	2.486	9				2.446	20
{ 003 202, 113	2.374	7		2.395	2	2.421	18
{ 131 113	2.321	10				2.349	12
{ 113 131	2.284	9	{ 220 040	2.56	1	2.295	17
132	2.243	1				2.196	22
						2.146	10
023	2.127	2				2.108	10
222	2.057	1				2.051	10
{ 203 132	1.985	7				1.986	8
{ 132 221	1.935	4					
133	1.892	2					
042	1.865	1					
{ 132, 202, 223	1.835	4					
{ 114 223	1.805	1					
004	1.778	5				1.790	10
222	1.704	1	{ 240, 150 310	1.705	1	1.728	10
{ 150, 311 222, 241	1.682	2				1.707	10
{ 240, 151 204, 133	1.659	8		1.665	0.5	1.683	15
{ 133, 310 242, 242	1.619	6					
151							
{ 152, 241 134	1.581	4					
{ 143, 114 203, 242	1.539	5					
{ 241, 312						1.549	10
{ 060 331 331	1.486	9	{ 330 060	1.506	7	{ 1.502 1.496	{ 22 23
{ 223 115 061	1.464	2					
332							
{ 332, 115 330, 061	1.449	4				1.452	10
152, 223 153, 330							

* カオリナイト，X線廻折線の値は10ヶの試料の平均値

G. W. Brindley : The Kaolin Minerals. X-ray identification and Crystal Structures of Clay minerals. Mineralogical Society. pp. 32~75, (1951)

** モンモリロン石，秋田県花岡鉱山西観音堂鉱体産，鉄が可成り多いモンモリロン

石, 須藤俊男: 粘土鉱物, 岩波書店, (1953)

*** I はピークの高さをそのまま記入 D……リョウクド石

で明らかな如く, 入射角の小さな角度に $15 \text{ \AA}$, $7 \text{ \AA}$ に二ヶの底面反射を認める。 $15 \text{ \AA}$ をモンモリロン石, $7 \text{ \AA}$ をカオリナイトを示すものとして次の実験を行えば,

- (1) エチレングリコール処理により, A' で示されるように, $15 \text{ \AA}$ は $17 \text{ \AA}$ に膨潤する。
- (2) 更に同じ試料を 600°C で 1 時間加熱処理を行ったものの X 線廻折線は B 図の如くであって, $15 \text{ \AA}$ の底面反射は $9.3 \text{ \AA}$ に転移し, いわゆるパイロフィライト型鉱物の晶出が行われ, $7 \text{ \AA}$ の底面反射は消失する。後者の消失はカオリン群に特異な性質であって, 高温鉱物の生成前に非晶質のメタカオリンとして保持されるものである。

Fig. 2. Diffraction diagram from X-ray diffractometer.

C ; Cristobalite

当初, 筆者等は $7 \text{ \AA}$ の底面反射をジャモン石型ケイニッケル鉱¹³⁾であろうと推定していたが, ジャモン石型ケイニッケル鉱の (06.33) の廻折線は trioctahedral 型であって $1.50 \text{ \AA}$ よりも高い。即ち, trioctahedral 型では $1.53 \text{ \AA}$ 附近に反射を認めねばならないが, 本試料では $1.50 \text{ \AA}$ ないし, それ以下の数値を示すので, ジャモン石型ケイニッケル鉱と考えるのは妥当でなく, dioctahedral 型と考えらるべきである。 $1.502 \text{ \AA}$ 及び $1.496 \text{ \AA}$ のもつ数

値はモンモリロン石ないしカオリンに属すべきである。一方, **trioctahedral** 型のモンモリロン石では, 試料を **600°C** に加熱した場合, カツ石型の生成が行われるにも拘らず, 本試料では前述の如くパイロフィライト型の生成が行われている。これは本試料が **dioctahedral** 型であることを示すものである。(Table 3 参照)

Table 3. Diffraction data for pyrophyllite, heated and unheated.

pyrophyllite*			Table 2 の試料を加熱 (600°C/hr)		
hkl	d	I	I	d	
002	8.97	3	12.0	24	
{ 020 β			9.3	17	
{ 004 β	4.97	0.5			
{ 020			4.43	26	
{ 004	4.53	4	4.297	28	
{ 111, 021					
{ 112 11 $\bar{1}$	4.12	2	4.082	58	Cr
{ 022					
{ 113	4.12	0.5			
{ 113					
{ 006 β ,	3.34	2—3	3.335	15	
			3.240		
006	3.037	8	3.123	26	
			2.907	10	Cr
{ 200 β					
{ 132 β ,	2.761	0.5	2.752	8	
{ 132 β					
{ 204 β	2.655	1			
{ 200,					
{ 132	2.524	2 Br	2.548	14	
{ 132					
{ 204,	2.400	3	2.485	17	Cr
008	2.287	2	2.211	7	
{ 20 $\bar{6}$					
{ 134	2.142	1—2Br	2.099	8	
204	2.071	1	2.075	8	
13 $\bar{6}$	2.044	1	2.043	7	
0010 β	2.013	0.5	1.965	8	
136	1.881	0.5	1.930	6	
0010	1.828	3	1.832	8	
138 β	1.801	0.5			
0012 β	1.681	0.5—1	1.663	7	
138	1.636	2—3			

20 $\bar{1}$ 0	1.621	1-2		
208	1.567	0.25 Br		
{ 2.010 β				
{ 0012	1.522	1	1.534	5
13 $\bar{1}$ 2 β	1.503	0.5		
{ 332				
{ 060	1.485	2-3	1.490	7 Br

Br.....Broad line

Cr.....Cristobalite

Iは Table 2 と同様

* I. W. Gruner : The crystal structure of talc and Pyrophyllite. Zeitschrift für Kristallographie, 412~419, 88 Band (1934)

なお、Fig. 2—A で、モンモリロン石の (003), (005) に相当する強度が鉄—モンモリロン石、ノントロナイトおよびモンモリロン石に比べて強い強度 (55), (43) を示しているのは注目に値する。

X 線廻折線には以上の他、クカイ石、少量のセキエイも現われているが、600°C に一時間加熱した試料では、Fig. 2 の B に示す如く明瞭なクリストバル石反射も認められる。

須藤俊男^(11,12)によれば、タンパク石の廻折線は非晶質ではなく、その結晶化により生じている超顕微鏡的のクリストバル石結晶核によって、クリストバル石と同様な粉末線を現らわすといわれている。しかし、本試料ではクリストバル石の廻折線はカオリナイトの (11 $\bar{1}$), (13 $\bar{1}$), (112) および (200) の特徴的な廻折線と重複することとも考慮されるのでその区別は困難である。また、顕微鏡下では試料にタンパク石の混入は粉末線を左右する程多く認められない。

たゞ、600°C 加熱の場合は、タンパク石の生長によりクリストバル石へ移化したと考えられる。

8. 電子顕微鏡による観察

最後に軟質緑色粘土の電子顕微鏡写真を参考までに掲示する。Plate III, Photo. 5

Table 2 に示したカオリナイトの X 線粉末線は (11 $\bar{1}$) と (111) とが分離している結晶度の高いカオリナイトと思われるが、この写真の中ではカオリナイトと解釈されるものは見出すことは出来ない。

9. 結 論

淡青色軟質粘土鉱物の大部分がモンモリロン石からなることは、顕微鏡に

よる観察並びに化学分析によって推定された。そして粘土鉱物中に含有されるニッケルの賦存状態もその大部分が粘土の結晶格子中に同形置換として位置することが証明された。

また、示差熱分析並びに X 線廻折線によれば、この軟弱粘土はカオリンも含有していることが推測される。一方、ニッケルがニッケル—モンモリロン石として粘土中に同形置換されていると仮定した場合、これは *di octahedral* 型のモンモリロン石に属するものであると考えられた。従って本粘土鉱物はいわゆるケイニッケル鉱とは全く異なるものであって、むしろ鉄—モンモリロン石に近い性質を示すものである。

次に、ニッケルがモンモリロン石とカオリナイトとのどちらの鉱物を同形置換したかを考えてみる。

カオリナイトの化学組成は珪素、アルミニウム；モンモリロン石のそれは珪素、アルミニウム、マグネシウムを主成分とする。この場合ニッケル原子は珪素、アルミニウムと交換するよりも、むしろ原子価、イオン半径の近似するマグネシウムと置換する。従ってニッケルはモンモリロン石、プールス石格子のマグネシウムを一部置換するものと解すべきであろう。

以上の観察と実験に基き、丹生鉱山産淡青色軟質粘土鉱物をニッケル—モンモリロン石と決める。又混入するカオリナイトに就いては正確をきするため再検討の必要があらう。

最後に電子顕微鏡を撮影していただいた本学冶金学教室吉井徹工学士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 木下亀城：九州鉱山学会誌，128 (1943).
同 上：176 (1943).
同 上：地質学雑誌，275 (1941).
- 2) 須藤俊男：粘土鉱物，岩波書店 (1953).
- 3) T. Sudō and S. Ōta：Jour. Geol. Soc. Japan, **58**, 487 (1952).
- 4) 木下亀城，田中信也：鉱物雑，**2**, 367 (1956).
- 5) 千葉忠昌：ニッケル鉱，日本鉱産誌，I-C, 116 (1954).
- 6) 木下亀城，田中信也：手記未発表.
- 7) 木下亀城，田中信也，宮久三千年：工学集報，**27**, 63 (1954).
- 8) E. R. Schmidt and H. Heystek：Min. Mag., **30**, 201 (1953).
- 9) T. Sudō：地質雑，**59**, 18 (1954).
- 10) 木下亀城，田中信也：手記未発表.
- 11) 木下亀城：九州鉱山学会誌，128 (1943).
- 12) 須藤俊男：科学，**19**, 404 (1943).
(1958年6月11日受理)

Photo. 1. $\times 120$ || Nicol

D : dolo.nite O : opal M : montmorillonite

Photo. 2. $\times 120$ + Nicol

Photo. 3. $\times 120$

D : dolomite K : kaolinite H : hole

Photo. 4. $\times 120$ + Nicol

Phato. 5. Electron micrograph of nickeliferous montmorillonite,
Niū mine. $\times 6,000$