

別府鍋山白土鉱床産 rhomboclase

Rhomboclase from the Nabeyama acid clay deposit at Beppu, Oita Prefecture

皆川鉄雄 佐古友香里

Tetsuo Minakawa and Yukari Sako

愛媛大学理学部地球科学科
Department of Earth Science, Faculty of
Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho,
Matsuyama 790-8577, Japan

Abstract

Rhomboclase, $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new occurrence in Japan, was found from the Nabeyama acid clay deposit at Beppu, Oita Prefecture. It is colorless, thin tabular crystals up to 0.2mm across and occurs as fine rose like aggregates on pyrite + marcasite lenses in the acidic alteration zone composed of cristobalite, alunite and halloysite. Associated minerals are melanterite, rozenite and ferricopiapite. Cell parameters are $a=9.727(5)$, $b=18.32(2)$, $c=5.428(4)$ Å and $V=967(1)$ Å³. Rhomboclase was formed by the decomposition of pyrite and marcasite under the supergene condition.

Keywords: Rhomboclase, Iron sulphate, Beppu, Nabeyama acid clay deposit, Tsurumidake volcano

はじめに

大分県別府市鶴見岳一帯には、鶴見岳火山活動により形成された多くの酸性熱水変質帯が広がっている。かつては別府白土と称し塚原、明礬温泉、鍋山地域で盛んに採掘された。現在はすべて廃山となっているが採掘跡は現在も残っている(崩壊防止工事のため小規模な採掘跡はコンクリートによって被覆されてしまった)。一帯では変質作用を与えた噴気活動が現在でも認められ、噴気孔には針状~錐状結晶をなす昇華硫黄の群晶が生じている。噴気孔周辺や噴気の及んでいる崩壊地には、 H_2S を含む噴気ガスと変質帯粘土(halloysite)や pyrite あるいは marcasite などの鉄硫化物との反応により生成した alunogen, halotrichite が多量に認められる。明礬温泉にある「湯の華」小屋では噴気帯に変質粘土(酸性白土)を敷き詰め、藁小屋で湿度調整を行い、半人工的に alunogen, halotrichite を製造しており、これらの鉱物の成長過程を観察することができる。これまでに別府地域の変質帯から gypsum, alunogen, halotrichite などの湯ノ華構成鉱物(松本ら,1975)の他に、皆川・野戸(1987)による paracoquimbite, ferricopiapite, 友

永・松本(1989)による burkeite, 皆川(1994)による tamarugite, voltaite, metavoltaite などの報告がある。

今回調査を行った鍋山白土鉱山跡は明礬温泉から 2km の林道終点地点、鍋山の西に位置しており(Fig.1), 塚原白土鉱山変質帯とほぼ同様の変質鉱物(主として halloysite, cristobalite, alunite)からなる。変質帯には暗黒色の pyrite + marcasite 共生塊が散在している。この鉄硫化物塊は数 10 ミクロン以下の微粒結晶集合体から形成されているため分解しやすく、塊の上や割れ目に、各種含水 Fe-硫酸塩鉱物の生成が認められる。このような含水硫酸塩鉱物は硫化鉄鉱に富む泥岩などの風化や崩壊の原因物質として知られており、これらの詳細な産状や記載は防災面からも重要と考えられる。今回、鍋山白土鉱床を流れる小川の側壁中や、あるいは転石として認められる pyrite と marcasite 共生塊の表面や割れ目に露華をなす rhomboclase を見出したので産状等を報告する。Rhomboclase は $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の組成を持つ斜方晶系の鉄硫酸塩鉱物であり melanterite, roemerite など共に報告されているが、これまで本邦からの報告例はない。

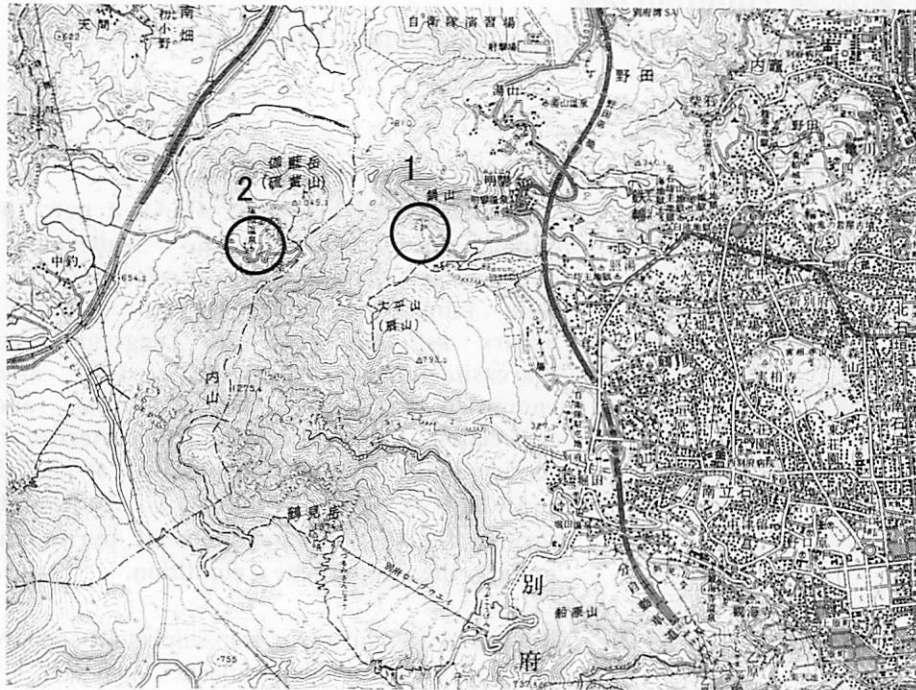


Fig.1 Location map of the Nabeyama and Tsukahara acid clay deposits (1:25000 topographic map, Beppu, published by the Geographical Survey Institute of Japan)
1: Nabeyama acid clay deposit, 2: Tsukahara acid clay deposit

Table 1 Sulphate minerals from the hydrothermal alteration zone at the Beppu area

Alunite	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Alunogen	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$
Burkeite⁽¹⁾	$Na_4SO_4(CO_3, SO_4)$
Coquimbite	$Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
Ferricopiapite	$Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$
Gypsum	$CaSO_4 \cdot H_2O$
Halotrichite	$Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
Melanterite⁽²⁾	$Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$
Metavoltaite	$K_8Fe^{2+}Fe^{3+}_6(SO_4)_{12}O_2 \cdot 18H_2O$
Natroalunite⁽³⁾	$NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Paracoquimbite⁽⁴⁾	$Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
Rhomboclase	$HFe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Romerite	$Fe^{2+}Fe^{3+}_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$
Rozenite	$Fe^{2+}SO_4 \cdot 4H_2O$
Tamarugite⁽²⁾	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Voltaite	$K_2Fe^{2+}_5Fe^{3+}_3Al(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$

(1) 友永・松本(1985), (2) 皆川(1994),
(3) 尾崎・吉井(1991), (4) 皆川・野戸(1987)

鍋山白土鉍山産硫酸塩鉍物

鍋山白土鉍山は角閃石安山岩を主とする鶴見火山岩中に発達した酸性変質岩を採掘した鉍山である。採掘跡はそのまま放置されており、至る所で硫黄の生成を伴う噴気活動が観察され、硫酸塩鉍物が採掘斜面を被うように生成している。この地域で現在までに報告された硫酸塩鉍物のリストを Table 1 に示している。生成鉍物は噴気活動の影響を受けて生成した鉍物群(タイプ1)と、黄鉄鉍や白鉄鉍の集合体が雨水などの作用により分解生成した鉍物群(タイプ2)に分けることができる。

タイプ1の鉍物は噴気ガスの影響がおよんでいる崩壊斜面を被って幅10数mの範囲に生成しており、また噴気帯周辺部に数10cm径のコロニー状に露華をなしている。これらの斜面を被う硫酸塩鉍物はFe-Al-SO₄-H₂O系鉍物であり、Alを含む鉍物で特徴付けられる。白色皮殻状からリンペン状そして毛状集合体をなす alunogen, halotrichite が大半を占め、窪みや噴気近くでは大きく成長している。これらの鉍物は水溶性であり、湿度の高い環境や降雨によって、短期間に溶解してしまう場合も多い。また降水量が少ない乾燥した期間が続くと、脱水、酸化等により halotrichite の一部は黄色の copiapite~ferricopiapite に変化する。

タイプ2の鉍物は pyrite と marcasite 集合塊の分解により生成した Fe-SO₄-H₂O 系硫酸塩鉍物であり、これらはAlを主要成分として含まないことで特徴付けられる。採掘跡を流れる小沢に露頭をなす pyrite + marcasite 塊レンズや転石から採集した鉄硫酸塩鉍物試料のX線粉末回折実験結果から同定した鉍物は、本邦初産の rhomboclase 及び melanterite, rozenite, ferricopiapite である。Rhomboclase の生成している試料には常に melanterite が認められる。現地調査及び試料採集は平成16年7月、降雨後一週間程度たった日に行った。

Rhomboclase の記載

Rhomboclase は変質帯縁辺部に鉍染状をなす pyrite+marcasite 塊(Fig.2-1)の表面や、塊内部に生

じた小さな割れ目に1mm以下のバラ状集合体をなし生成している(Fig.2-2)。集合体は径0.5mm以下の無色透明、ガラス光沢のある薄板状結晶の重平行連晶からなっている(Fig.2-3)。バラ状集合体をなす rhomboclase をガラス板上で破碎し偏光顕微鏡観察を行った。結晶は鏡下で菱形を基調とするC(001)面からなる板状結晶をなす。C(001)面に平行に劈開が認められ(Fig.2-4)、破断面はカイガラ状を呈する。浸液法による屈折率は $\alpha=1.54(1)$, $\gamma=1.63(1)$ (β は未測定)、複屈折はやや高く($\gamma-\alpha=0.09$)であり、このような鉍物学的性質はこれまでの報告例と良く一致している。Rhomboclase を見出した鉄硫化鉍物塊上には無色透明、霜柱状~紛状の melanterite が生成しており、その一部は脱水し rozenite に変化している。またカリフラワー状をなす黄色の ferricopiapite が melanterite あるいは rozenite 結晶を被って生成している。鍋山産 rhomboclase のX線粉末回折値(測定条件:日本電子製X線粉末回折装置(Fe管球, Mn-filter, 30kv-10mA)を Table 2 に示している。JCPDS 27-245, および Cerro de Pasco, Peru 産のX線デー

Table 2 X-ray powder data of Rhomboclase

d(Å)obs.	d(Å)calc.	I/I°	hkl
9.200	9.159	100	020
5.210	5.205	20	011
4.870	4.864	18	200
4.740	4.740	30	101
4.290	4.296	25	220
4.210	4.210	25	121
4.060	4.057	45	031
3.553	3.554	25	211
3.333	3.334	30	240
3.291	3.294	35	141
3.116	3.115	35	231
2.431	2.432	34	400
2.348	2.351	10	212,420
2.147	2.148	5	440
2.103	2.105	6	242
2.057	2.057	7	361
1.795	1.795	5	461,521
1.776	1.776	5	422,103
1.700	1.701	5	541
1.687	1.684	5	442

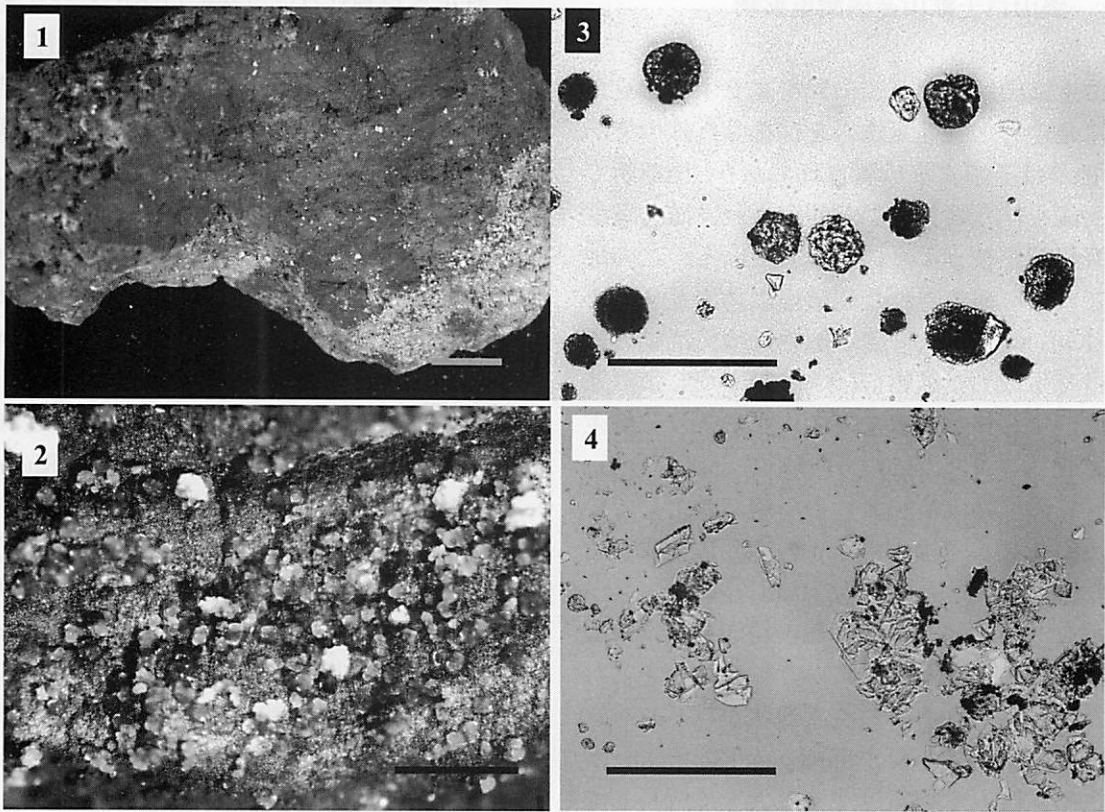


Fig.2 Photographs of rhomboclase from the Nabeyama acid clay deposit. 1, Pyrite + marcasite aggregates accompanied with rhomboclase, 2, Rhomboclase occurred on pyrite + marcasite aggregates, 3, Photograph of rhomboclase formed Rose like aggregates, 4, Photomicrograph of rhomboclase showing thin tabular crystals (open nicol), Scal bar : 1cm

タ(Tassel,1974)と良く一致している。

鍋山産 rhomboclase の格子定数は $a=9.727(5)$, $b=18.32(2)$, $c=5.428(4)$ Å であり, JCPDS 27-245 に示されている格子定数 $a=9.723$, $b=18.295$, $c=5.424$ Å と良い一致を示す。

ま と め

Rhomboclase はこれまでに Socavon mine, Bolivia, Smolnik Slovakia, Esperanza mine, Cerro de Pasco, Peru, Alcaparrosa Chile などから, 鉄硫化鉱物の分解物として見出されている(Gaines et al.,1997)。いずれも多様な含水鉄硫酸塩鉱物と共生しており, 鍋山産 rhomboclase も前途の産地とほぼ同じ産状, 共生鉱物を示している。Rhomboclase は melanterite とほぼ同じステージのやや酸化的条件下で生成し, ferricopiapite はこれらの分解物としてやや後のステージで生じている。Rhomboclase の

化学分析は行っていないが, pyrite 及び marcasite : FeS_2 の分解物として生成していること, また Rhomboclase の 1000 °C 加熱 (1h) 試料が hematite の X 線データとよく一致すること, 格子定数が Tassel(1974)の Fe 端成分組成に与えられた格子定数とほぼ一致していることから判断して, 鍋山産 rhomboclase は理想式 : $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に近い組成を持っていると推測される。Rhomboclase の生成反応式は① $\text{FeS}_2 + 3.75\text{O}_2 + 4.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ② $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{O}_2 \rightarrow \text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3.5\text{H}_2\text{O}$ の2式が推定される。①は pyrite + marcasite の直接の酸化加水反応物質として, ②は melanterite - rosenite の分解物として生じた場合の生成反応式である。Rhomboclase と melanterite は密接に共生しているが melanterite 結晶上に rhomboclase は認められず, rhomboclase の多くは①の生成反応式で生じた可能性が高い。しかしながら, 一般に含水

硫酸塩鉍物の生成反応、共生関係は複雑であり、酸化的环境、脱水などにより短時間に安定な鉍物相に変化していく。鍋山産 rhomboclase 生成においても母材である pyrite や marcasite の分解速度(風化の程度)、温度(気温)、酸素分圧、湿度(H₂O 分圧)などの様々な条件が影響を与えている。ちなみに、rhomboclase を見出した標本で密閉容器中に保存していなかった標本は多量の ferricopiapite で被われてしまったが、密閉容器中の rhomboclase は未だ分解していない。今回報告した rhomboclase は産状から Fe³⁺-硫酸塩鉍物の最も早期の生成物と推定される。

謝 辞

小論をまとめるに当たり、現地調査に同行し、お

世話になった受川智春氏、X線分析の補助をして頂いた福島宏幸氏に心から感謝いたします。

文 献

- Gaines, R.V., Skinner, H.C.W., Foord, E.E., Mason, B., Rosenzweig, A., 1997, *Dana's New Mineralogy* 8 Ed. John Wiley and Sons, Inc.
- 松本征夫・小川留太郎共編, 1975, 鉍物採集の旅九州北部編. 築地書館.
- 皆川鉄雄・野戸繁利, 1987, 地学研究. 36, 177-182.
- 皆川鉄雄, 1994, 地学研究. 43, 195-199.
- Tassel, R.V., 1974, *Mineral. Maz.* 39, 610-612.
- 友永晋・松本征生, 1989, 日本鉍物学会講演要旨集, 58.