



$\beta=1.562, \gamma=1.564, (-) 2V = 66^\circ, 68^\circ$ .

Though quartz phenocrysts of porphyritic ore are unaltered, plagioclase phenocrysts are replaced by kaolin, and the groundmass is transformed by aggregates of fine-grained quartz, kaolin, dickite, rutile and pyrite.

Both x-ray diffractions and differential thermal analyses show that the kaolin mineral of the porphyritic ore is that of disordered type found in many fireclay, and that compact massive ore is made up almost of a well-crystallized kaolinite in which the structural layers are regularly superposed, but possibly not so type-like as in the best specimens of kaolinite. Although the kaolin mineral of the porphyritic ore shows a lower degree of structural regularity; it shows much more well-defined hexagonal form than any other known kaolin. On the other hand, kaolinite in the compact massive ore is devoid of disorder in atomic-arrangement, but has a worse-defined outline in appearance.

The kaolin mineral occurred from the porphyritic ore shows an excellent x-ray diffraction pattern of which the disorder phenomenon is recognized in the direction of a b-axis, and this fact may confirm and prove the published data and the conclusion drawn therefrom.

Pyrophyllite ore is composed chiefly of pyrophyllite, quartz and minor amounts of pyrite. Pyrophyllite occurs as their irregular rhombs, generally  $0.3-1\mu$  in diameter.

要 旨

大峠鉱山においては、非常に広範囲にわたってカオリン化作用、蠟石化作用等の変質作用が行われている。この2つの型の変質作用は常に同じ相対的位置を占める。すなわち、珪化は変質の中心にあり、その周辺にはカオリン化された岩石によって覆われている。その周辺をさらに蠟石化作用を受けた岩石によって覆われている。

このような変質帯産物の分布は、溶液の性質および生成の温度分布によってその鉱物組合せが支配されている。

1. 緒 言

大峠鉱山産粘土は“大峠白土”と称せられ、明治16年頃から陶磁器、耐火原料として使用され、原料としてかなり重要な位置を占めている。さらに近年では製紙方面への利用について注目されている。

本鉱山のこれまでの出荷鉱石は、鉱物組成およびその品位においてかなり不同が多かつたので、業界方面から鉱床の実態調査の要望もあり、昭和29年8月30日から約10日間にわたり筆者らが調査を行い、鉱床の性状および鉱物組成の究明を行った。その結果鉱床にはカオリン鉱床と蠟石鉱床とがあり、両鉱床の間に密接な関係があること、また鉱床特有の鉱物組合せがあることが認められた。

本研究に際し、終始御懇切な御指導と御教示を賜った東京教育大学須藤俊男教授、松尾鉱業株式会社村岡誠課長、東京教育大学鉱物学教室徳永正之学士に深謝する次第である。また調査に際し種々便宜を与えられた大日

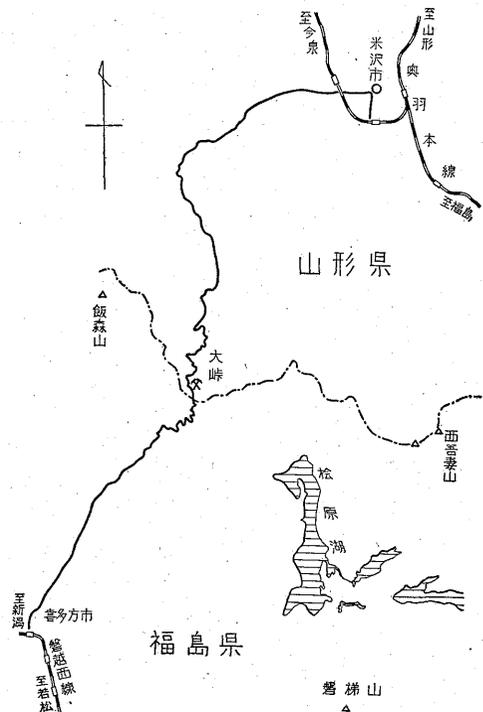
\* 鉱床部  
\*\* 元所員

本鉱業株式会社松浦弘社長はじめ、社員御一同に深く感謝する。

2: 位置および交通

大峠鉱山は山形県南置賜郡三沢村大字入田沢の標高1,000mの高所に分布している。

当地に至るには近年まで徒歩によるよりほかなかつたが、昭和29年9月中旬から喜多方市一米沢市間にバス



第1図 位 置 図  
Locality Map of the Otōge Mine

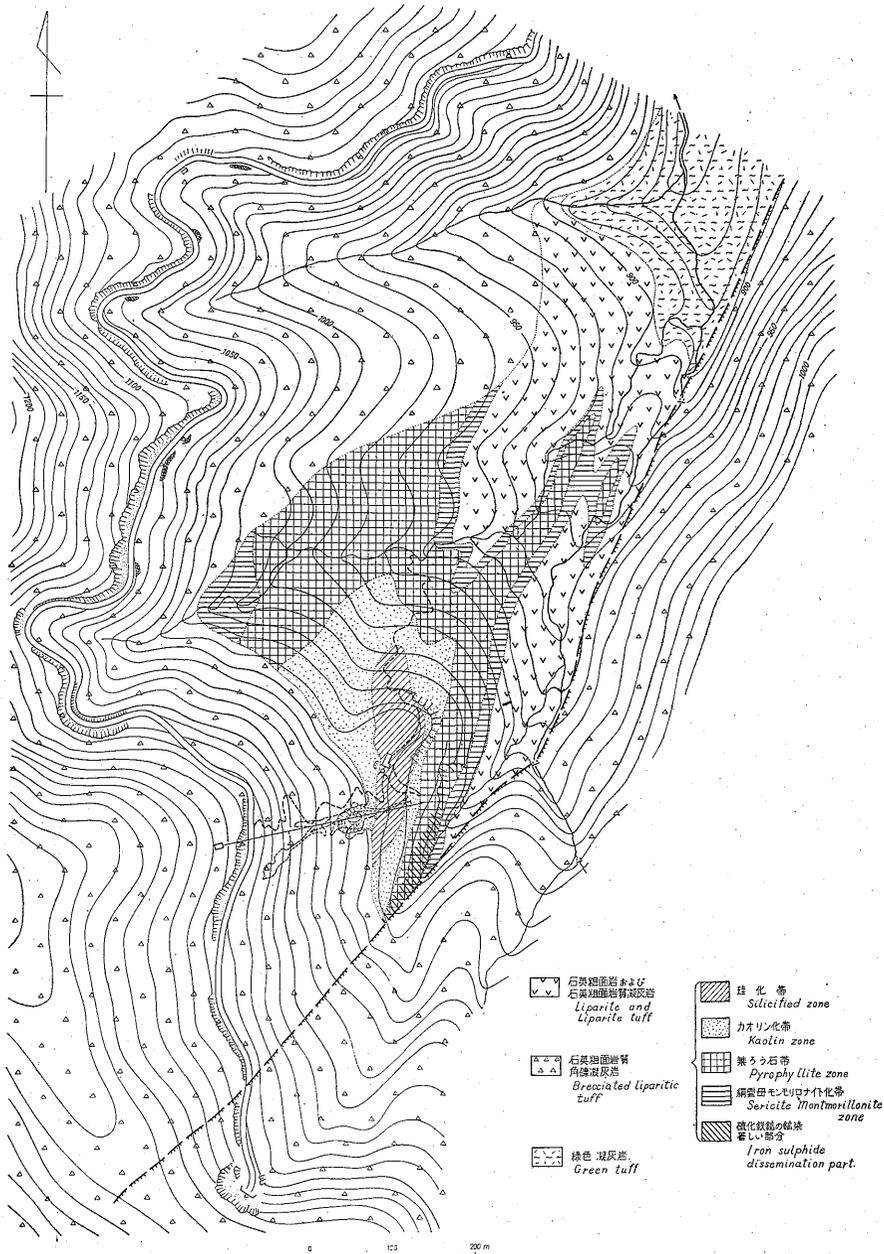
が開通したので、それを利用することにより、比較的交通は便利になった。しかし冬期間(12月～5月)は積雪数mに達するので交通は杜絶する。交通杜絶と同時に鉱山も冬期間休山する。

鉱石は坑口から県道貯鉱場までは軽索により出鉱し、県道貯鉱場から喜多方駅まで(24 km)はトラックによって運搬(1日2往復)し、貯鉱場で冬期休山期間中でも平均して各需要家の要望に応じられるように調整してい

る(第1図)。

### 3. 地形

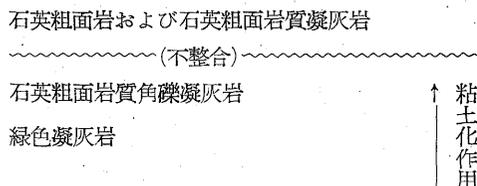
鉱床附近は海拔1,000 m 前後であつて、地形は各岩層により著しく異なり、石英粗面岩地域では比較的急峻な地形を示すが、鉱床賦存地帯ではゆるやかな起伏を示し、また珪化帯は大きな露岩となつて突出している。小樽川に沿う断層附近には断層崖が発達している。



第2図 大峠粘土 鉱床附近地質図  
Geological Map and Clay Deposit of the Otôge Mine

#### 4. 地質

本地域を構成している岩石は、第三紀中新世の火山岩および火山砕屑岩類からなり、これらの層序関係を示すと次の通りである。



この層序において重要なことは、中新世に不整合の存在が考えられ、鉱床はこの不整合面以上においては裂隙に粘土が認められる程度のもので、露頭がほとんど発見されないことである。この事実からこの種鉱床の生成時期が相当明らかになり、地質学上、探鉱上重要な問題を提示する(第2図)。

##### 4.1 緑色凝灰岩

緑色凝灰岩は本鉱山の基底をなし、調査地域の北部小樽川の川床に露出する緑色ないし淡緑色を呈する粗鬆な凝灰岩である。鏡下では石英破片の多く含まれる石英粗面岩質のものである。石基は主として淡緑色または無色のガラスからなり、そのなかに石英・斜長石および緑泥石化した鉄苦土鉱物の細片が散在している。また斜長石の一部には方解石化作用を受けた部分も認められる。

##### 4.2 石英粗面岩質角礫凝灰岩

石英粗面岩質角礫凝灰岩層と下部緑色凝灰岩層とは漸移帯をもつて接している。本岩中には灰白色、淡緑色の石英の破片の散点がみられ、凝灰岩の石基に、径数 cm ~10 cm 程度の石英粗面岩あるいは珪質岩等の 亜角礫ないし円礫を相当量含有している。

本岩を顕微鏡下で観察すると、主として灰白色ないし淡緑色のガラスおよび石英・斜長石の斑晶からなる。斜長石および石基部分は方解石化・曹長石化・緑泥石化・絹雲母化・葉蠟石化・カオリン化および珪化の諸作用を部分的に受けている。これらの変質作用のうち、曹長石化・緑泥石化・方解石化作用は広範囲にわたり、また比較的新鮮な試料についても認められ、この意味で鉱床を形成した他の諸変質作用(今後は記載の便宜上単に鉱化作用と呼称する)とは直接関係をもたないものとみなしうる。しかし緑泥石化作用は緑泥石の量および性質(色・複屈折等)が場所により異なることから、その一部は鉱化作用の影響を多少受け、一層変質が進んだと思われる部分もある。比較的鉱化作用を受けていない礫は、原岩すなわち石英粗面岩の構造を残存しているが、その一部は方解石化・緑泥石化作用を受けている。また鉱化作用を受けた地域の礫は、その表面はそれぞれの鉱化作用

を受け交代されているが、内部はほとんど原岩のままである。

##### 4.3 石英粗面岩および石英粗面岩質凝灰岩

本岩は調査地域の中央部を除き周囲に広く分布し、下部の石英粗面岩質角礫凝灰岩層を不整合に被覆するとともに鉱床の上盤となつている。一般に青灰色ないし黄灰色を呈しているが、鉱床附近では漂白作用を受け、灰白色を呈している。岩石は石英の斑晶が肉眼で認められる緻密な岩石で、特に漂白された部分は著しく珪質となつている。

鏡下では石英・長石および黒雲母の斑晶と石英・長石等を含むガラス質の石基からなり、石基には流状構造が認められる。石英は不規則な割れ目を有するが、融蝕作用は著しくなく半自形を呈する。斜長石は灰曹長石でアルバイト双晶を示し、累帯構造が認められるとともに、絹雲母化・緑泥石化・方解石化・珪化作用等を受けている所もある。黒雲母は六角板状ないし短冊状を呈し、淡褐色ないし黒褐色の多色性を有する。石基はガラス質で針状の鱗灰石が認められる。漂白作用を受けた部分は石英の微粒により交代されているが、比較的原岩の構造がよく残されている。

現在までに認められた断層は、小樽川に沿う N30°E 方向に走る鉱床生成後と推定される断層で、この断層は一般傾斜 S70~80°E の正断層で落差は数 10 m である。

#### 5. 鉱床

##### 5.1 鉱床の産状

大峠鉱山のカオリン鉱床と蠟石鉱床とは密接に相伴ない、互に漸移するばかりでなく、その形状、鉱床の性状その他の点などからみて、両者は同時期に、一連の鉱化作用によつて生成された交代鉱床と思われる。両鉱床ともにその量の豊富なことと、あまり細かい品質の変化がないことが著しい特徴であつて、探鉱と鉱石の処理上大きな利点と考えられる。

##### 5.1.1 分布

鉱床の分布をみると第2図の通りであつて、おむねカオリン鉱床は地区の中央高地に、蠟石鉱床はこれを囲んでその周辺帯の比較的低い部分に発達している。

便宜上、前記の鉱床は次のように呼ばれている。

カオリン鉱床:

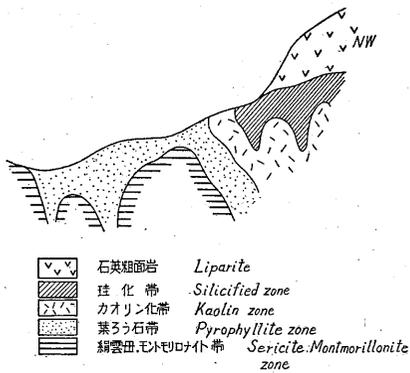
旧鉱床, 新鉱床

蠟石鉱床:

このうち、カオリン鉱床では現在は新鉱床が採掘されており、旧鉱床は非常に高品位な鉱石を産するが、現在ではほとんど採掘されていない。

5.1.2 形状

鉱床の形状は今回の調査によつてほぼその輪廓が明らかになったが、その最も有力な手掛りとなつたものは、新鉱床、旧鉱床における多数の探鉱坑道および蠟石鉱床の資料である。そしてこれらの資料と地表調査の結果からほぼ確実に推定される形は、上面は石英粗面岩の境をもつてほぼ平坦な拡がりを持ち、下面には凹凸があつて、所々に下方に向かい不規則な円筒状あるいは脈状の脚を突出した形である。カオリン鉱床と蠟石鉱床とは漸移し、カオリン鉱床を中心としその周辺に蠟石鉱床がある。鉱床およびその周辺の概略の状況を示すため鉱床を北西—南東方向に切つた推定断面概念図を作ると第3図のようになる。



第3図 大峠鉱床断面概念図  
Schematic Profile of the Ore Deposit of Otōge Mine

5.1.3 鉱床中における鉱体の方向性

特にカオリン鉱床はいくつかの鉱体の集合体で、この

鉱体はレンズ状をなし、そのレンズ状鉱体にはある方向性が認められる。すなわち N40~50°E 方向のものが最も多く発達している。傾斜の方向は不定であるが、おもむね急角度である。注意すべきことは鉱脈または鉱体の個々の方向のいかんにかかわらず、これらの一群を囲む変質帯の伸長方向は前述のように北東—南西を指向していることである。

5.1.4 鉱床の規模

カオリン鉱床として現在までに開発された所は延長方向に約 300 m で、そのなかに長さ数 10 m の鉱体がいくつかある。その鉱体の幅は最も厚い所で約 10~20 m で数個の鉱体が並列している。また上下の拡がりは最も上位の旧鉱床が海拔 1,050 m、最下底の露頭が 980 m で上下に約 70 m にわたっている。

葉蠟石の露頭は、小樽川支流に沿つて約 300 m 露出し、その延長方向には、約 350 m にわたつて分布している。上下の拡がりは最上位が標高 980 m、最下位が標高 920 m で小樽川の川床に分布し、標高差約 60 m にわたっている。

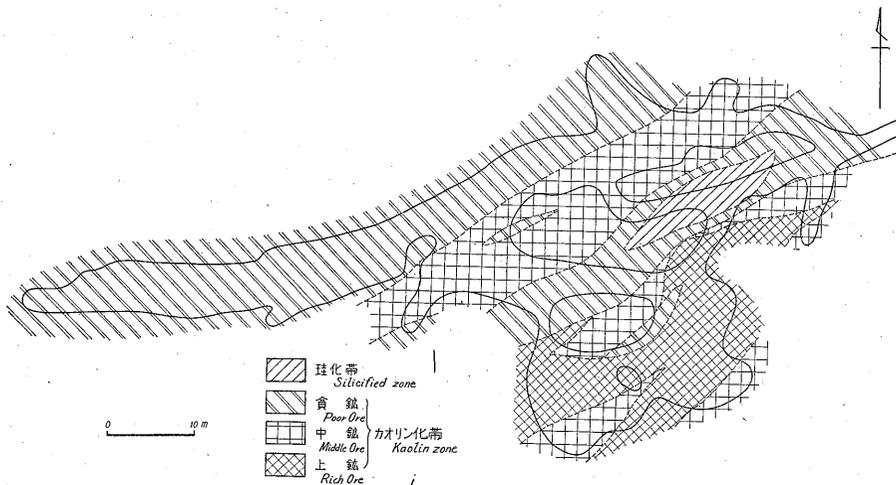
以上の分布で明らかのように上位にカオリン鉱床があり、下位には蠟石鉱床がある。

5.1.5 鉱床中の鉱石の分布

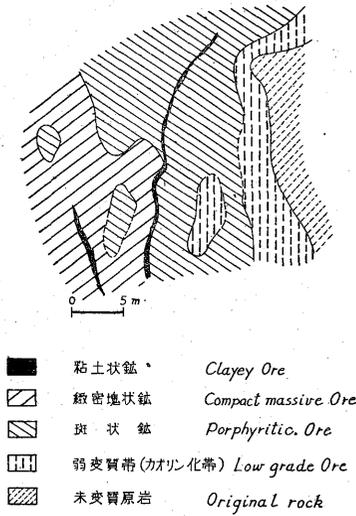
各種の鉱石の鉱体内における分布には、ある規則性が認められる。この様子が最も容易にみられるのは旧坑坑内である(第4図 b)。すなわち内側から外側に向かつて次のような累帯配列がみられる。

緻密塊状鉱→斑状鉱→弱変質帯

緻密塊状鉱は最大厚さ 20 m、普通厚さ 5~10 m の厚レンズ状または不規則な脈状を呈し、斑状鉱はこの両盤



第4図 a 新坑坑内図  
Underground Map



第4図 b 旧坑における鉱石の累帯分布  
Zonal Arrangement of Ores in the Kyu-kou Adit

に接しましたこれを取り囲んで、脈状またはやゝ不規則な塊状、または厚レンズ状をなし、いずれも北東-南西方向に延びた鉱体として発達している。弱変質帯は斑状鉱の鉱体内に島状ないし厚レンズ状に点々として残り、また鉱体の外側を取り囲んで広く分布している。

粘土状鉱は緻密塊状鉱・斑状鉱中の裂隙を埋めて脈状、レンズ状に発達している。

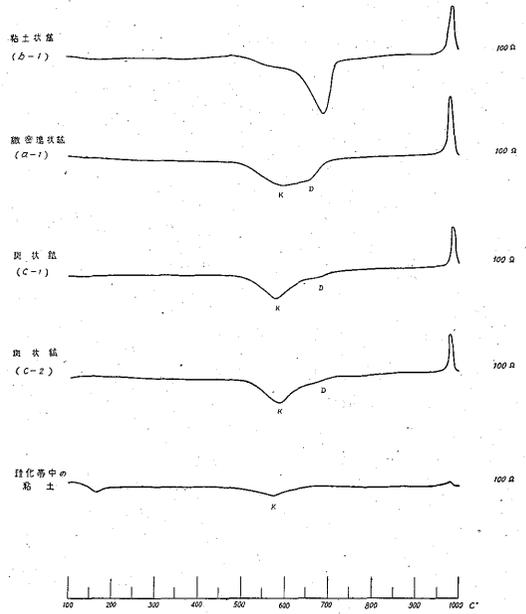
緻密塊状鉱と斑状鉱とは比較的容易に区別されるが、斑状鉱と弱変質帯は相漸移し、区別し難いことがある。弱変質帯中および斑状鉱の一部には、しばしば黄鉄鉱が鉱染する。

5.2 変質帯

珪化岩を中心として、熱水液による諸変質帯の累帯排列、すなわち珪化帯→カオリン化帯(鉱床)→葉蠟石化帯(鉱床)→絹雲母・モンモリロナイト帯→原岩の順の排列がみられる。以下各変質帯について簡単に説明する。

5.2.1 珪化帯

ほとんど微粒石英の集合からなる、灰白色ないし褐色の緻密堅硬な岩石で、表面は酸化鉄により汚染されていることもある。また時に種々な形状の空隙がみられるとともに多孔質な部分もある。一般に坑内でみられる珪化岩は原岩の構造を残存しているが、地表の一部では角礫構造の著しい部分があり、また前記空隙あるいは裂隙が白色の粘土状を呈する微粒の石英とカオリンの集合体により充填されていることもある。この試料につき示差熱分析試験を行った結果は第5図 b-1 に示す通り、680°C に吸熱の peak が認められ、明らかにカオリンを含有している。珪化岩の化学成分は第1表に示す通りである。



第5図 カオリン鉱物の示差熱分析曲線  
Differential Thermal Curves of Kaolin Clay

第1表 珪化岩の化学分析表  
Chemical Analysis of Silicified Rock

	Wt.
SiO <sub>2</sub>	82.97
TiO <sub>2</sub>	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12
MgO	0.03
CaO	0.02
K <sub>2</sub> O	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.03
Ig. loss	2.87
Total	95.85

5.2.2 カオリン化帯(鉱床)

前記の珪化帯のすぐ外側に漸移帯をもつてカオリン化帯が発達している。カオリン化帯は白色ないし灰白色を呈し、原岩の組織がほとんど完全に残存しており、坑内におけるカオリン質の部分を上鉱・中鉱・貧鉱に分類すれば第4図 a に示すような分布が得られる。一般に礫質の部分は品質が悪く、また黄鉄鉱の鉱染が著しく多い部分が塊状に賦存する所もある。坑内は比較的硬いため、上鉱の部分のみ抜掘を行い、随所に大きい空洞ができています。採掘跡の状況から、上鉱はレンズ状をなして賦存していたものと推測される。

5.2.3 葉蠟石化帯(鉱床)

葉蠟石化帯はカオリン帯の外側にあり、境界は明瞭で

なく、今回の調査では両者の移り変りの関係は明確に知ることができなかつた。葉蠟石は往年、坑道採掘を行っていたが、現在では崩壊しているため、全く坑内の状況を知ることはできず、僅かに延長170 m にわたり露頭が認められるだけである。露頭では灰白色ないし白色を呈し、軟弱ではあるが原岩の構造が比較的良く残存されている。また一般にカオリン鉱床と同様に黄鉄鉱の鉱染した部分が認められる。

5.2.4 絹雲母・モンモリロナイト化帯

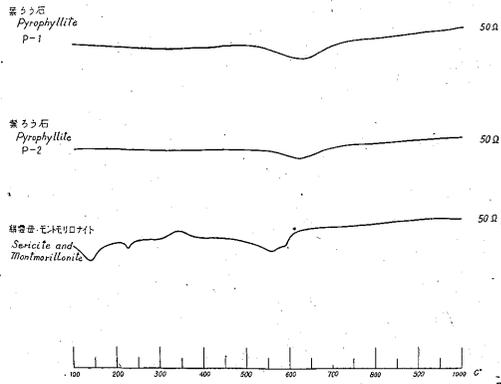
葉蠟石化帯のさらに外側に認められる。その両者の境界は判然としない。岩石は灰白色ないし淡青灰色を呈し、葉蠟石と全く類似の外観を呈しているため、肉眼による区別は非常に困難である。顕微鏡で観察すると、石英・絹雲母からなり、絹雲母は葉片状集合体からなる。この絹雲母を電子顕微鏡で観察すると薄い六角の板状結晶が認められた(図版1, 2)。また化学分析の結果、第2表に示す通り K<sub>2</sub>O が検出されることと、示差熱分析試験の結果(第6図)でも、150°C および 600°C に吸熱 peak が認められることによつて、本粘土の主成分鉱物は絹雲母と考えられる。しかしX線試験の結果、絹雲母の(002)の粉末回折線が認められず、これに反し(5.00 Å)に粉末回折線が認められている。これは絹雲母の(004)とモンモリロナイトの(003)とが重なり、より強くなつ

第2表 絹雲母・モンモリロナイト化岩の化学分析表  
Chemical Analysis of Sericite-Montmorillonite Rock

	Wt %
SiO <sub>2</sub>	73.62
TiO <sub>2</sub>	0.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.53
FeO	0.45
MgO	0.17
CaO	1.06
K <sub>2</sub> O	3.09
Na <sub>2</sub> O	1.13
Ig. loss	4.89
Total	99.87

第3表 絹雲母・モンモリロナイト化岩のX線粉末回折線表  
Diffraction Data from Powder Diagram of Sericite-Montmorillonite Rock

I	d.
1	5.00
3	4.43
1	4.21
1	3.685
10	3.340
4	2.555
4	2.450
2	2.280
1	2.222
2	2.125
1	1.970
4	1.810
1	1.665
3	1.540
3	1.499
1	1.447
4	1.377
4	1.365
1	1.284
1	1.252
1	1.224



第6図 葉蠟石・絹雲母の示差熱分析曲線  
Differential Thermal Curves of Pyrophyllite and Sericite

たものと解釈される。モンモリロナイトの混入は染色試験によつて明らかに確認できる。以上の結果、絹雲母を主成分鉱物とし、モンモリロナイトをごく少量含有する粘土と推定される。

5.2.5 鉱床と変質帯

鉱床はカオリン鉱床と蠟石鉱床からなり、蠟石鉱床はカオリン鉱床の周囲にある。これらの鉱床は一般に絹雲母・モンモリロナイト帯によつて取り囲まれている。

6. 鉱石

鉱石としては、石英とカオリンを主成分とするものと、石英と葉蠟石を主成分とするものの2種類がある。

6.1 カオリン鉱石

外観

原岩の種類、交代作用進歩の程度、粒度、石英とカオリンとの含有量の割合、カオリンによる原岩の鉱物の交代様式、不純物の種類とその量等によつてそれぞれ異なつた外観を示している。すなわち緻密塊状鉱・粘土状鉱・斑状鉱・緻密珪質鉱に区別され、上鉱は緻密塊状鉱・斑状鉱の一部からなり、中鉱は斑状鉱の大部分と緻密珪質鉱の一部からなつている。また貧鉱は主として緻密珪質鉱からなる。粘土状鉱は斑状鉱あるいは緻密珪質鉱中に細脈をなして賦存し、品質は良好であるが鉱量が少なく粘土資源として認め難い。

組成鉱物と組織

(1) 緻密塊状鉱

きわめて微細なカオリン結晶(0.5~0.7 μ)とごく少量の黄玉塵状を呈した鋼玉と推定される鉱物の、均一緻密な集合体からなり、一見蠟石のような外観を呈する。本坑の一部に産するが、現在はほとんどみることばできない。

(2) 粘土状鈹

粘土状鈹は先にも述べたように、斑状鈹あるいは緻密珪質鈹中に細脈をなして産出し、白色の絹糸光沢を呈するものである。顕微鏡下ではほとんどカオリン鈹物のみからなっている。

(3) 斑状鈹

原岩の斑状構造の名残を留めているものと、珪質の部分とカオリンの部分とが入り乱れて斑状を呈するものとの2種類に分けることができる。前者の標式的なものでは石英の斑晶はそのまま残り、長石の斑晶はカオリンで交代され、石基は石英の微粒とカオリンの微結晶との集合体に置き換えられている。後者はおもに石英の微粒集合体からなり、少量のカオリンを伴う淡青色の珪質緻密部分と、比較的粗粒のカオリンからなる部分とが不規則に入り乱れており、軟弱である。このようなことから角礫凝灰岩のような岩石を原岩として生成されたものと推定される。

(4) 緻密珪質鈹

緻密堅硬で、原岩の構造をとどめるものが多い。石英の微晶集合体に少量のカオリンを伴うものである。石英粒の大きさはおよそ径0.02mm内外、原岩の石英斑晶はそのまま残り、他の斑晶鈹物はやゝ粗粒の石英または粘土鈹物で置き換えられている。

以上の各構造組織を示す鈹物の、とくにカオリン鈹物について顕微鏡および電子顕微鏡による観察、X線試験、示差熱分析試験、化学分析等の諸試験を行い、鈹物の吟味を行った。

実験は緻密塊状鈹(No. a-1)、粘土状鈹(No. b-1)では原土のまま使用、斑状鈹(No. c-1, c-2)については水簸物を利用した。

顕微鏡観察：顕微鏡により観察された形態は粘土状鈹を除きほとんどすべて微粒の結晶で構成されている。また粘土状鈹は比較的大きな六角ないし菱形に近い結晶を示し(図版7)、その大きさは0.3~0.4mm程度である。光学的性質は第4表の通りである。

第4表 カオリン鈹物の光学的性質  
Optical Data of Kaolin Mineral

No.	屈折率			光軸角 (-) 2V
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
b-1 (Nacrite)	1.557	1.562	1.564	66°~68°
a-1 (Kaolinite)	1.561~1.563			

粘土状鈹は Grim<sup>2)</sup> および 岩井津一・武司秀夫・小坂丈予<sup>3)</sup> が発表したナクライトの光学的性質に近似した値

を得た。また緻密塊状鈹(a-1)は従来発表されたカオリナイトの屈折率に包含される。

電子顕微鏡観察：緻密塊状鈹・斑状鈹中の粘土鈹物は光学顕微鏡ではほとんど観察できないので、電子顕微鏡によりこれを観察した。

これらの粘土の形態は図版3, 4の通りで、従来発表されたカオリナイトと何ら変らない。しかし緻密塊状鈹においてはカオリナイトの結晶の稜にゲル状物質が附着し、このようなゲル状物質はまた球状の集合体をなして混入している。

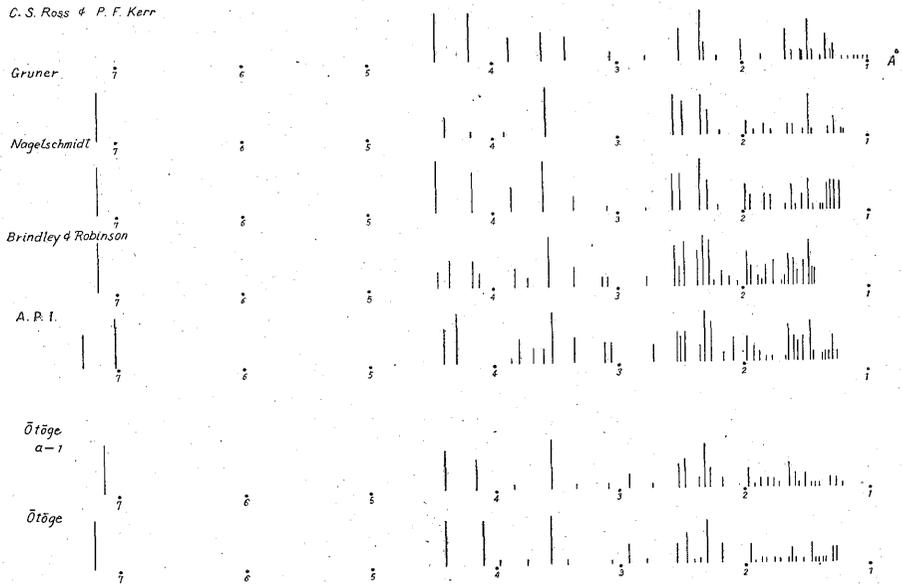
X線試験：X線試験は第5表に示す通りである。徳永正之の集録したX線粉末回折線図(第7・8・9図)によれば現在ではカオリナイトとディッカイトの分類は非常に困難であるが、ナクライトは明瞭に区分できる。すなわちカオリナイト・ディッカイトには2.418~2.420 Åの線が認められないのに反し、ナクライトには相当に強い粉末回折線が認められている。粘土状鈹では2.420 Åの粉末回折線が認められ、ナクライトの粉末回折線と一致し、この粘土鈹物の組成鈹物はナクライトである。緻密塊状鈹・斑状鈹中の粘土鈹物は、X線試験の結果では従来発表されたカオリンの粉末回折線に一致している。

カオリン鈹物の結晶度については多くの研究者により論じられ、先に述べたように一般にカオリナイト、ディッカイト、ナクライトの順に結晶度が高くなり、またカオリナイトのなかでも結晶度の高低があることが報告されている。この結晶度の比較は主として4.46 Å~3.57 Åと、2.55 Å~2.28 Åの間の粉末線の性状によつて分けられる。すなわち著しく結晶度の高いカオリナイトでは4.17 Å (11 $\bar{1}$ )と4.12 Å ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )が分かれると同時に2.553 Å (20 $\bar{1}$ ;  $\bar{1}30$ ; 130), 2.521 Å ( $\bar{1}3\bar{1}$ ;  $\bar{1}\bar{1}2$ ), 2.486 Å ( $\bar{1}3\bar{1}$ ; 112, 200)と2.374 Å (003), 2.331 Å (20 $\bar{2}$ ;  $\bar{1}3\bar{1}$ ;  $\bar{1}\bar{1}3$ ), 2.284 Å ( $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ ; 131)の2組の3本の粉末回折線が認められ三斜晶系に属するが、結晶度が低くなれば(11 $\bar{1}$ )と( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )とが1本の線にぼけ、(020)にごく僅かに二次元反射の性状を示すようになる。これは構造の不整のため擬単斜晶系を示すものである。さらに結晶度が低くなれば、粉末線は(OO1)および(hkl) (ただし k=3n)の線のみとなり、いわゆる Fireclay に属するようになる。緻密塊状鈹のうち a-1 および c-1 の粉末線数はカオリナイトと Fireclay との間を占めていて、a-1 ではカオリナイトの( $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ ) (131)の線が認められるが c-1 および c-2 では欠けている。2.48 Å (2.49 Å; 2.50 Å) はいずれも鮮明で二次元反射の性状は認められない。以上のことから a-1 はカオリナイトよりやゝ結晶度が低く、擬単斜晶系である。また c-1 では a-1 より結晶度はさらに低く、c-2 では (OO1) および hkl

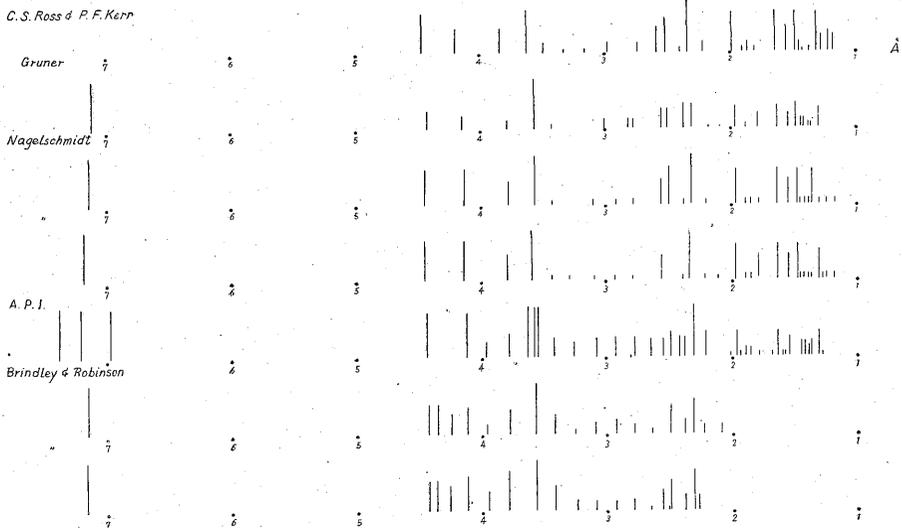
第5表 ナクライト・カオリナイトのX線粉末回折線表  
 Lattice Spacings and Intensities in Powder Diagram of Nacrite,  
 Well-crystallized Kaolinite and Poorly Crystallized Kaolin

Nacrite				Kaolinite (Dickite)							
Gruner		b-1		Brindlay <sup>1)</sup>		a-1		c-1		c-2	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
10	7.08	10	7.14	10	7.15	10	7.12	10	7.20	7	7.13
8	4.40	7	4.39					1	5.66		
3	4.13	7	4.14	4	4.45	6	4.41	0.5	4.88		
2 <sup>b</sup>	3.93	1	3.94	6	4.35			8	4.41	1	4.41
9	3.58	10	3.58							1	<b>4.26</b>
1 <sup>b</sup>	3.44	2	3.46	6	4.17	1	4.16			1	4.11
		2	3.41	3	4.12			8	4.11	1	4.11
		2	3.11	4	3.837	1	3.83	1	3.98		
1 <sup>b</sup>	3.04	2	3.05	2	3.734			1	3.76		
		1	2.92	10	3.566	10	3.56	10	3.57	4	3.565
		1	2.665					1	3.44		
		1	2.565	4	3.36	1	3.36			10	<b>3.33</b>
1	2.537	4	2.515	2	3.138						
10	2.418	8	2.420	2	3.091	1	3.10	1	3.08		
1-2	2.393					3	2.94	4	2.95		
		2	2.385	2	2.748	1	2.75	1	2.80		
		1	2.355	8	2.553	5	2.54	4	2.565	2	2.565
1?	2.319			4	2.521						
1/2-1 <sup>b</sup>	2.263	1	2.270	9	2.486	6	2.49	6	2.480	1	2.505
		0.5	2.175							2	<b>2.445</b>
		2	2.090					0.5	2.420		
1 <sup>vb</sup>	2.069	0.5	2.065	7	2.374	2	2.375	1	2.375	1	2.375
		1	1.930	10	2.331	9	2.33	8	2.320	1	2.325
		3	1.915	9	2.284	4	2.29				
2-3 <sup>vb</sup>	1.902	1	1.895	1	2.243					1	<b>2.270</b>
1	1.795	2	1.790					4	2.220	5	<b>2.230</b>
1/2-1 <sup>b</sup>	1.744			3	2.182	2	2.19				
2?	1.675	2	1.675	2	2.127					1	2.140
2 <sup>b</sup>	1.616	1	1.620	1	2.057					0.5	2.080
		2	1.600	7	1.985	4	1.983	4	1.970	1	1.970
1	1.583			4	1.935	1	1.938	0.5	1.930	0.5	1.935
8	1.486	4	1.484	2	1.892	2	1.888	1	1.885		
		1	1.469	1	1.865			1	1.850		
4 <sup>b</sup>	1.455	2	1.454	4	1.835	2	1.832				
1/2-1	1.434	1	1.434							5	<b>1.810</b>
		0.5	1.374	1	1.805						
		1	1.365			2	1.781	1	1.780		
1-2 <sup>vb</sup>	1.358	1	1.352	5	1.778						
1/2	1.314					1	1.740	1	1.745		
1	1.284	1	1.278	1	1.704						
3	1.263	1	1.265	2	1.682			1	1.675	3	1.660
		1	1.252	8	1.659	5	1.657	3	1.645		
		1	1.240	6	1.616	3	1.614	1	1.610	0.5	1.610
2 <sup>vb</sup>	1.230			4	1.581	1	1.580				
1/2-1	1.208							1	1.555		
1	1.195			5	1.539	3	1.538			5	1.535
				9	1.486	6	1.485	5	1.485	5	1.485
				2	1.464						
				4	1.449						
						1	1.451	1	1.454	1	1.454
				4	1.426	1	1.422	1	1.426		
								1	1.397		
						1 <sup>b</sup>	1.375			4 <sup>b</sup>	<b>1.372</b>
						1	1.335	1	1.369		
						2	1.303				
						2	1.280	3	1.281	1	1.297
						1	1.234			1	1.254

b=broad lines vb=very broad lines 太字は Quartz



第7図 カオリナイトのX線粉末線図  
Diagrammatic Representation of X-Ray Photographs of Kaolinite, after Tokunaga



第8図 ディッカイトのX線粉末線図  
Diagrammatic Representation of X-Ray Photographs of Dickite, after Tokunaga

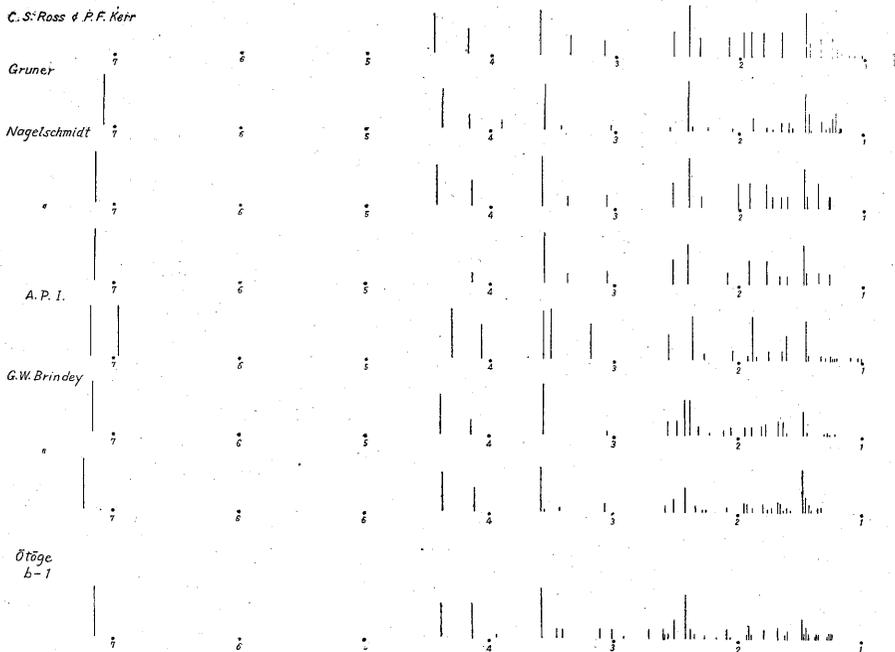
( $k=3n$ )の粉末線のみとなり著しく結晶度が低い。

示差熱分析試験：各試料の示差熱分析試験結果は第5図に示す通りである。

カオリン鉱物の示差熱分析については現在までに相当くわしく研究されており、これによると580~700°Cの吸熱のpeakはカオリナイト、ディッカイト、ナクライトの順に高温に移動し、カオリナイト、ディッカイトでは吸熱曲線は対称的であるが、ナクライトでは非対称で

あると報告されている。

粘土状鉱(b-1)では680°Cに相当顕著な吸熱のpeakが認められ、しかもその曲線は明らかに非対称であるからナクライトと認められる。しかし570°Cに多少曲線の波が認められ、少量の他のカオリン鉱物の混入が想定される。緻密塊状鉱(a-1)では580°C(K-peak)、650°C(D-peak)の2つのpeakが認められた。このうち580°CのK-peakは従来の研究からカオリナイトとみなされ



第9図 ナクライトのX線粉末線図  
Diagrammatic Representation of X-Ray Photographs of Nacrite, after Tokunaga

る。また先に述べたように、カオリナイト、ディッカイトおよびナクライトの順に peak が高温に移るとい報告が事実ならば、D-peak はディッカイトかあるいはナクライトのいずれかに起因するものであろう。この場合X線試験の結果から、ナクライトの特徴ある 2.42 Å の粉

末回折線が認められないことを考慮に入れるならば、D-peak を示す鉱物はナクライトでなくディッカイトであるとみなすことができる。斑状鉱(c-1), (c-2), では 580°C, 590°C にカオリナイトの K-peak が認められるとともに、660°~670°C に D-peak が認められた。D-peak については緻密塊状鉱のときと同様、X線試験結果を考慮すればディッカイトとみなしうる。緻密塊状鉱および斑状鉱は、いずれも K-peak および D-peak が認められ、その強弱は混合している両鉱物の割合量によるものである。

第6表 カオリン鉱物の化学分析表  
Chemical Analysis of Kaolin Minerals

	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	44.52	45.63	70.38	72.76
TiO <sub>2</sub>	tr.	tr.	0.32	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.91	39.04	20.86	19.37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.09	0.90	0.28
FeO	0.01	0.02		
CaO	0.14	0.12	0.03	0.10
MgO	0.42	0.07	0.02	0.26
Na <sub>2</sub> O	0.03	0.05	0.15	0.62
K <sub>2</sub> O	0.08	0.11	0.05	0.35
+H <sub>2</sub> O	14.34	14.15		
-H <sub>2</sub> O	0.93	0.33		
Ig. loss			7.46	5.86
Total	100.47	99.61	100.17	99.80

- (1) 粘土状鉱(b-1) Clayey ore
- (2) 緻密塊状鉱 Compact massive ore
- (3) 斑状鉱 Porphyritic ore
- (4) 斑状鉱 Porphyritic ore

化学成分：化学分析試験の結果は第6表に示す通りである。

(1) 粘土状鉱および緻密塊状鉱はいずれもカオリナイトの理論値に近い値を示し、これに比較して斑状鉱は SiO<sub>2</sub> が多くなる。これは斑晶として含有される石英に由来するものである。

(2) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は今回の分析試料ではいずれも1%を超えないが、鉱石中には肉眼的に黄鉄鉱・褐鉄鉱が認められ、また従来の出荷鉱の分析値には2~3%に達するものもあり、これは明らかに黄鉄鉱・褐鉄鉱に起因する。

(3) TiO<sub>2</sub> は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様、本分析試料には少ないが一般に含有されている。これは極微粒の金紅石に由来するものである。

以上各試験の結果、粘土状鉱の組成鉱物はナクライト、



第9表 葉蠟石鉱石の化学分析表  
Chemical Analysis of Pyrophyllite Ore

	P-1	P-2
SiO <sub>2</sub>	73.61	74.75
TiO <sub>2</sub>	0.30	0.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.83	18.27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.30
MgO	0.09	0.02
CaO	0.62	0.05
K <sub>2</sub> O	0.03	0.09
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.18
+H <sub>2</sub> O	3.92	
-H <sub>2</sub> O	0.09	
Ig. loss		6.65
Total	99.93	100.71

P-1 水滌物 Elutriation Product

P-2 原土 Pyrophyllite Ore

も確認された)。また原土の分析値から19%の石英を除去すると残部は葉蠟石の理論値に比較的良好一致する。

以上種々の実験結果から葉蠟石鉱石中には葉蠟石・石英・金紅石・黄鉄鉱が共存している。

## 7. 品質および鉱量

鉱石には先に述べたように2種類があり、全く違った性質をもち、もちろん使用目的を異にしている。現在採掘されている鉱石はカオリン鉱石のうち、斑状鉱である。その主要な用途は陶磁器用と耐火煉瓦用であり、前者と後者の原石に対する区別はほとんどされておらず、ごく僅かに前者に対しては黄鉄鉱の少ないもの、後者に対してはカオリン部分の多いものとされている程度である。鉱石のカオリン部分と石英との比率は7:3~5:5程度であり、前者は上鉱、後者は中鉱とされている。しかし特殊な使用目的に対してはさらに別個の品質区分が必要であろう。これについては次項で述べる。

葉蠟石は石英を斑晶状に含むものであり、使用目的(いわゆるクレ-)によつては水箄を必要とするが、往年の実績は品質は非常に良好であつた。

以上2種類の鉱石の鉱量は探鉱が全く進んでいないため算定することは非常に危険であるが、予想鉱量としてカオリン鉱石数万t、葉蠟石10万t前後と概算される。

## 8. カオリンの結晶度とそのペーパー・

### コーティングに及ぼす影響

Hayder, Murray, Lyons<sup>5)</sup>によればペーパー・コーティング用としての粘土の性質として粘性が低く、抵抗

度<sup>1)</sup>が低く、反射度が高いことと、粒径が重要な役割をなし、特に結晶の interfacial bond<sup>2)</sup>が強いことが必要条件と論ぜられた。このため、結晶の形態、結晶度が重要な影響を及ぼすものである。結晶の形が一般に明瞭な六角板状を示すものは被覆効果が大であり、結晶度が高くなれば interfacial bond は強くなる。

大峠カオリン鉱石のうち、緻密塊状鉱は擬単斜晶系に属するカオリナイトではあるが、明らかな六角板状の結晶形を示しているのでペーパー・コーティング用としての適応性は良好と推測される。これに対し斑晶状鉱では Disorder 型のカオリンであり結晶度は低いが、結晶形は明らかな六角板状を示すので、さらにこの点を充分に考慮し研究の必要が考えられる。

## 9. 成因

### 9.1 鉱石の構造とその賦存状況との関係

鉱床が上拡がりの形状を呈すること、カオリン、珪化帯等の特徴的な形態からみて、ほとんど完全に鉱床ができた当時の原形を復元させることができ、いわゆるクラゲ型を形成し、鉱床が地表に近い部分に生じたことが推定される。

このクラゲ型のどの部分をみても、ほとんどすべて原岩の構造が何かの形で保存されている。すなわち大部分のカオリン化帯の岩石においても、斑状構造がほとんどそのまま残されている。特に高品位部では一見原岩の構造の名残りは認められないが、それでもときに石英粗面岩の石英の斑晶の一部がそのまま残されていることがある。以上原岩の構造が残されていると同時に、組成鉱物はきわめて単純である。このような規則正しい累帯配列を伴つて大規模な鉱床ができるのは、鉱液があらゆる部分で万遍なく行われてきたものであろう。

### 9.2 変質帯岩石の化学成分の移動

各変質帯を代表する試料についての化学分析値は第10表に示す通りである。

各帯岩石の化学成分は、各変質帯における鉱物の共生関係をよく示している。鉱床が交代作用により生成されるとき、原岩・絹雲母・モンモリロナイト化帯・蠟石化帯・カオリン化帯・珪化帯間の岩石中の各成分の原岩中の成分に対する増減の状況を、第11表から計算して図示すれば第10図に示す通りである。

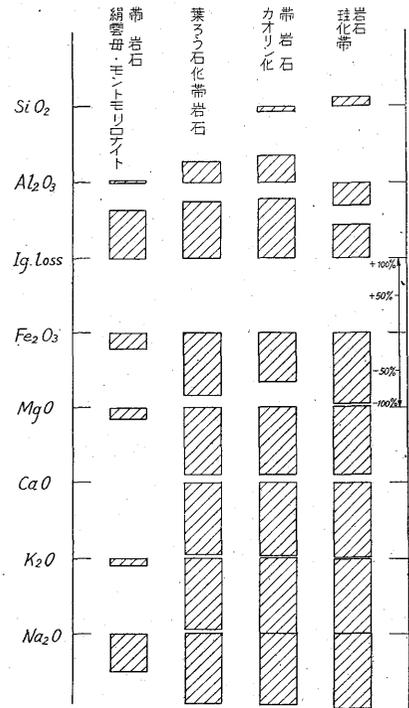
SiO<sub>2</sub>: 絹雲母—モンモリロナイト化帯、葉蠟石化帯では大きな変化はなく、カオリン化帯で僅かに減少を示

註1) 抵抗度とはペーパー・コーティングの表面の磨擦度の強弱をいう。

註2) interfacial bond とは結晶個々の表面と表面との結合力をいう。

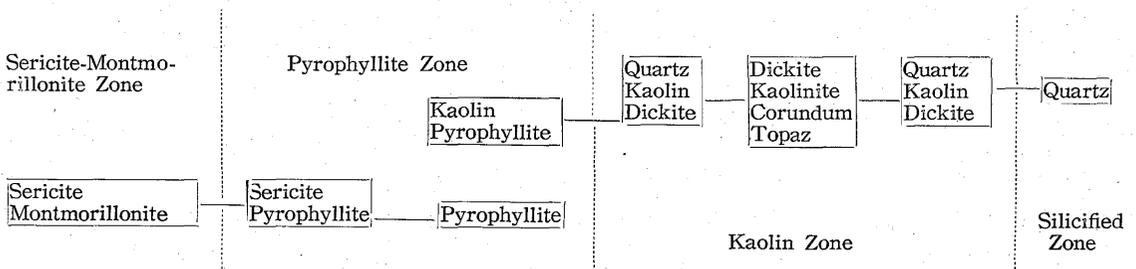
第10表 各変質帯における変質岩の化学成分表  
Chemical Analysis of Altered Rock of  
Alteration Zone

	原岩	絹雲母- モンモリ ロナイト 化帯 岩石	葉蠟石 化帯 岩石	カオリン 化帯 岩石	珪化 帯 石
SiO <sub>2</sub>	74.46	73.62	74.75	70.38	82.97
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.32	0.40	0.32	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.48	13.61	18.27	20.86	9.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.01	1.53	0.30	0.90	0.12
FeO		0.45			
MgO	0.20	0.17	0.02	0.02	0.03
CaO	1.09	1.06	0.05	0.03	0.02
K <sub>2</sub> O	4.41	3.09	0.09	0.05	0.01
Na <sub>2</sub> O	2.48	1.13	0.18	0.15	0.03
+H <sub>2</sub> O	1.32				
-H <sub>2</sub> O	0.33				
Ig. loss		4.89	6.65	7.46	2.87
Total	99.91	99.87	100.71	100.17	99.85
	Original Rock	Sericite- Montmo- rillonite Zone	Pyrophy- llite Zone	Kaolin Zone	Silicified Zone



第10図 変質帯における化学成分の変化図  
Variation Diagram of Chemical Composition in  
Alteration Zone

第11表 カオリン鉱床を中心とする鉱物の共生関係  
Paragenetic Relation of the Minerals in Kaolin and Pyrophyllite Deposits



し、これに反し珪化帯では著しく増加している。この事実から絹雲母—モンモリロナイト化帯、蠟石化帯—カオリン化帯では全体として原岩からあまり遠く移動することなく、ほぼ原位置に形を変えて残存したもので、また珪化帯では原岩の SiO<sub>2</sub> のほかに、鉱液から相当量の SiO<sub>2</sub> が加えられたと推察される。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は一般に増加の傾向が認められる。しかし珪化帯では著しく減少を示している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は周辺部の原岩に近い帯では移動が少なく、主としてカオリン鉱物として固定され、漸次中心部に向かつて減少し、珪化帯ではそのほとんどが溶出したと考えられる。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は全般的にみて減少の傾向を示している。

MgO, CaO: MgO, CaO の量は他の成分に比較して少量ではあるが、全変質帯を通じその大部分が除去されている。

Ig. loss: 全変質帯を通じ増大の傾向が認められる。

以上各成分ごとに特徴を検討したが、総合してみると SiO<sub>2</sub> はカオリン化帯では減少し、珪化帯では増加が認められる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は原岩よりカオリン化帯に向かい増加の傾向が認められ、珪化帯では著しい減少が認められる。これは変質帯中心部から外側に向かい移動し、また

固定されたものと解釈される。MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O はいずれも含有量は少量ではあるが大部分移動している。

### 9.3 鋳液の性質

本鋳床が酸性溶液で生じたことは、カオリン・葉蠟石・鋼玉等の存在から容易に推定される。Lindgrenによればカオリンは温度の低い酸性の下降液の作用によって生ずるとされているが、Friedel, Baur および Leonardの鋼玉・葉蠟石およびカオリンの人工実験では、鋼玉は530~535°C、葉蠟石は500°C前後で生成され、さらに温度が低くなるとカオリンが生成されることが確かめられている。岩生周一は勝光山の鋳床の成因は、鋼玉・葉蠟石を伴うことから上昇酸性溶液によるものと論じている。本鋳床においても勝光山と同様、鋼玉・葉蠟石を普通に伴うので、初めから低温で生成されたものでなく、相当高温で生成が開始され、漸次温度が低くなつて、カオリンを生成したものであろう。すなわち、鋳液を上昇酸性溶液と考えるのが妥当であろう(第11表参照)。

## 10. 結 論

大峠鋳山において認められた変質作用、および組成鋳物には次のような特徴が認められる。

1. 熱水変質作用の中心から原岩に向かつて、珪化帯→カオリン化帯→葉蠟石化帯→絹雲母→モンモリロナイト帯→原岩  
のような変質帯の累帯配列が認められる。
2. 特にカオリン化帯では中心部と思われる所にディッカイト・カオリナイトがあり、その周囲の帯ではカオリナイトは Disorder 型のカオリンとなつている。
3. 化学成分から認められることは、SiO<sub>2</sub> はカオリン化帯では減少を示し、珪化帯では増加が認められ、このような増減関係は原岩の成分の移動のみでは解決できなく、鋳液からの追加が考えられる。
4. 本鋳床は初めから低温で生成されたものでなく、

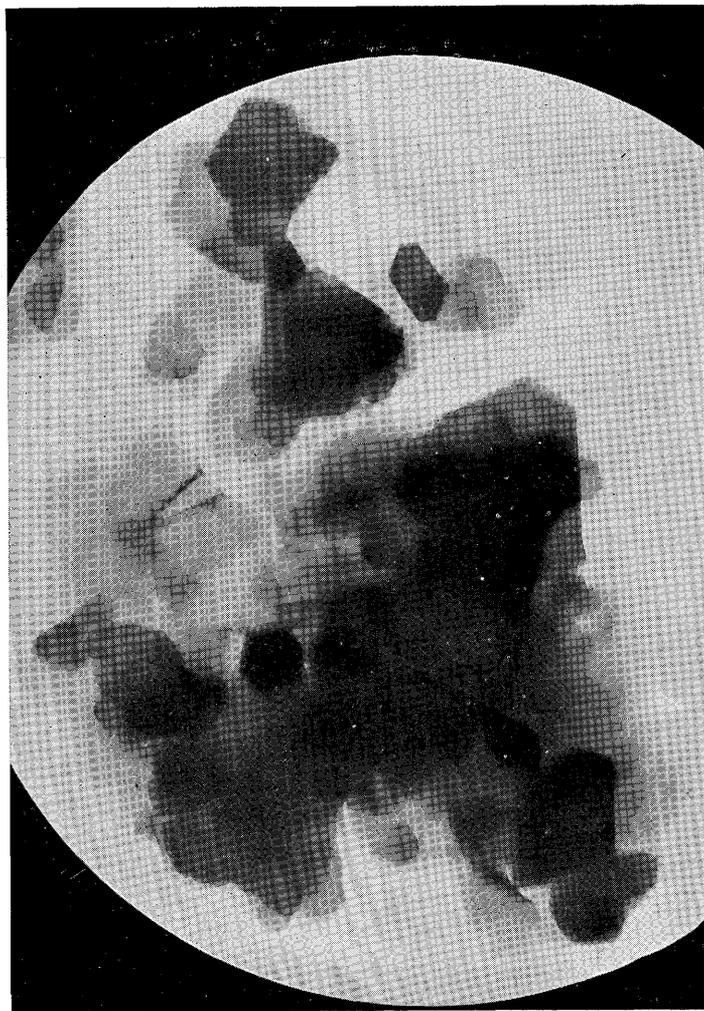
相当高温で生成が開始され、漸次温度が低くなつてカオリンを生成した。これらの作用は上昇酸性溶液の作用と考えられる。

5. 大峠カオリンの製紙方面への利用については次の点に充分注意を払う必要がある。すなわち製紙方面の Paper coating 用としてはカオリナイトの結晶度の高い三斜晶系に属するものが最も好適とされているが、大峠のカオリン鋳物にはカオリナイトの部分と、Disorder 型のカオリンとがあり、充分考慮が必要である。

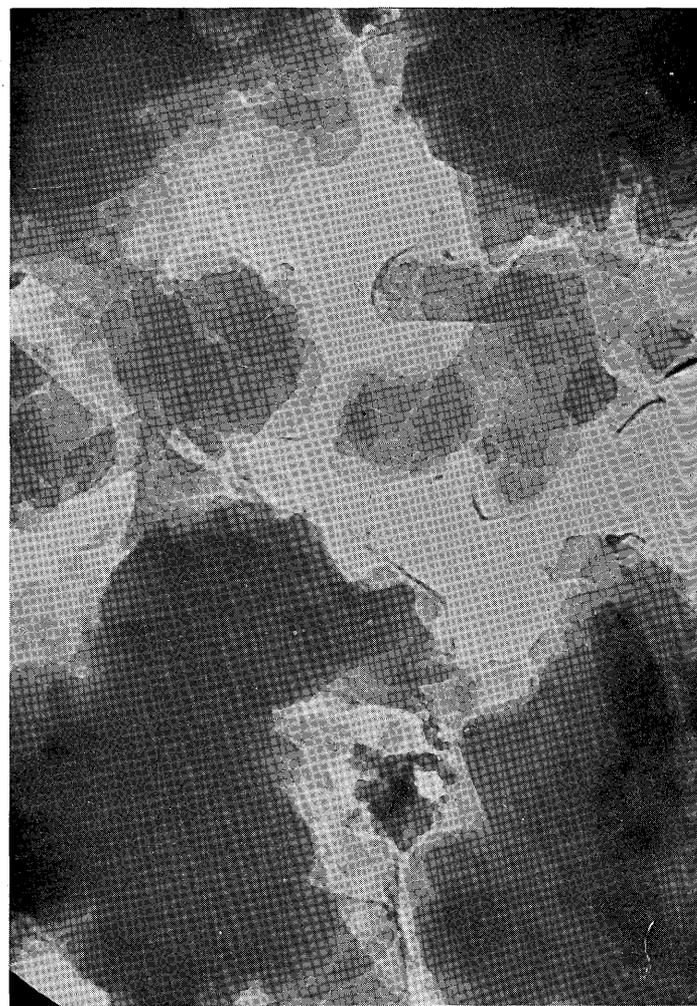
(昭和29年9月調査)

## 文 献

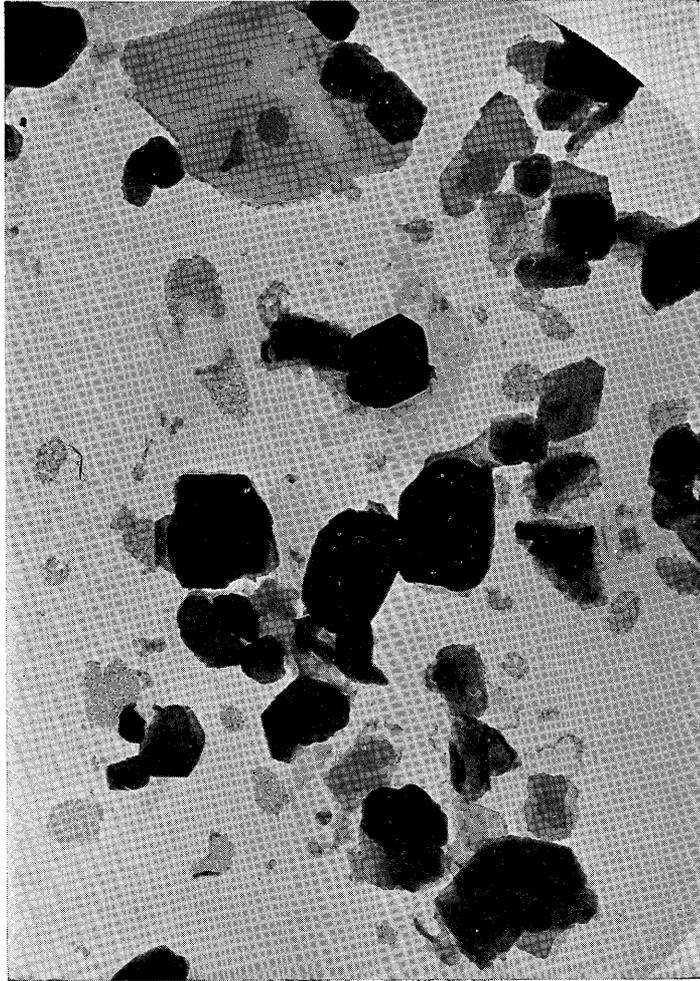
- 1) Brindly, G. W.: X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, 1951
- 2) Grim, R. E.: Properties of Clays, Optical etc., Amer. Assoc. Petrol. Geol., p. 466-495, 1939
- 3) Gruner, J. W.: The Crystal Structure of Nacrite, Zeit. f. Krist., p. 345, 1933
- 4) Gruner, J. W.: Crystal Structure of Talc and Pyrophyllite, Zeit. f. Krist., p. 88, 1934
- 5) Hayder, H., Murray & S. C. Lyons: Corelation of Paper-coating Quality with Degree of Crystal Perfection of Kaolinite, NAS-NRC, p. 456, 1956
- 6) 岩井津一外2名: 長野県北部蠟石鋳床中に産するカオリン鋳物, 岩石鋳物鋳床学会誌, Vol. 33, No. 5~6, 1949
- 7) 岩生周一: 日本の明礬石鋳床調査報告, 地質調査所報告, No. 130, 1949
- 8) Lindgren, W. & F. L. Ransome: Geology and Gold Deposit near Marysvale, Utah, U. S. G. S. Bull., No. 511, 1912
- 9) 須藤俊男: 主要粘土鋳物混合体のX線粉末写真による解析, 東京教育大学地質鋳物教室研究報告, No. 3, 1954



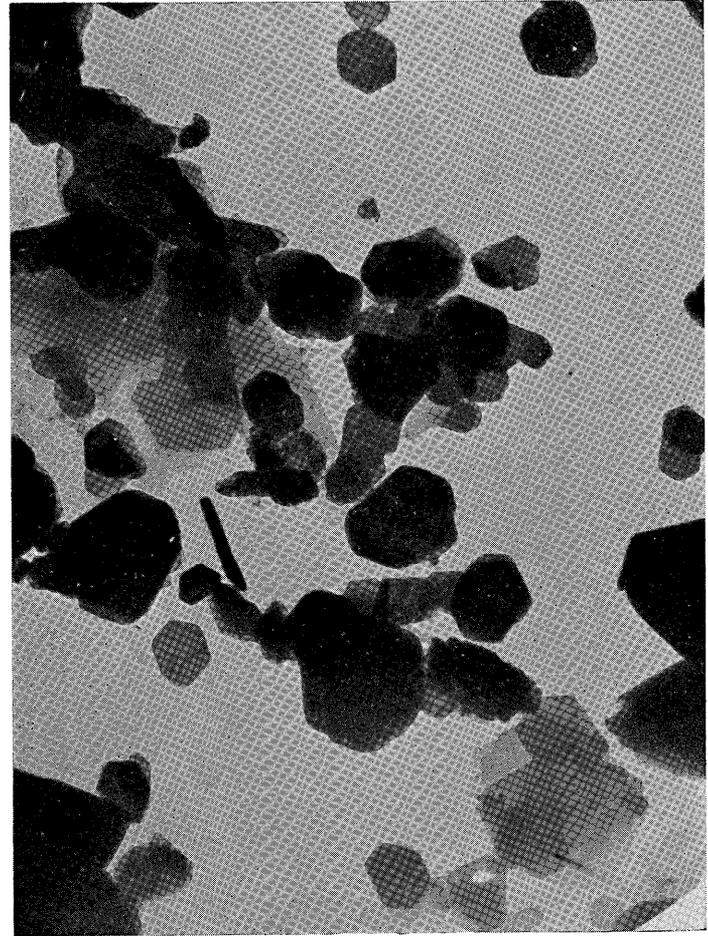
図版1 絹雲母の電子顕微鏡写真  
Electron micrograph of sericite



図版2 絹雲母の電子顕微鏡写真  
Electron micrograph of sericite



図版3 カオリナイトの電子顕微鏡写真  
Electron micrograph of kaolinite



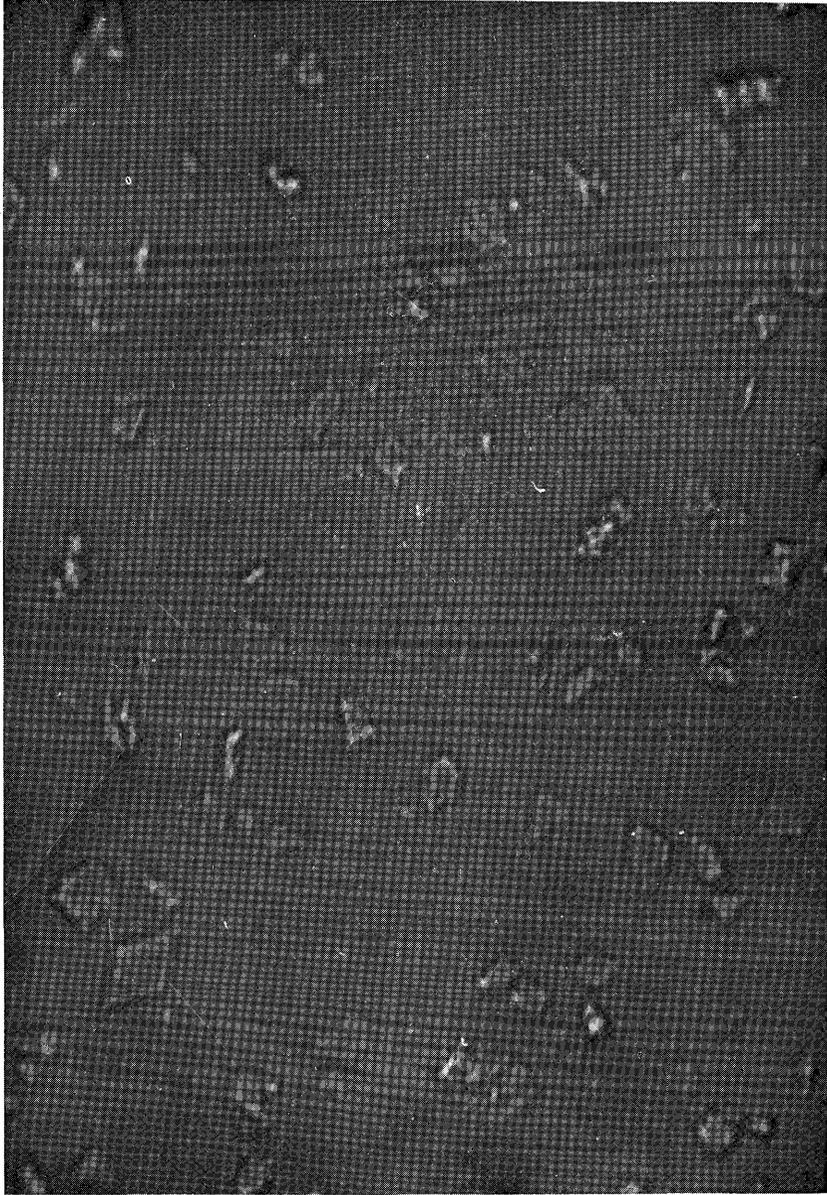
図版4 disorder 型のカオリンの電子顕微鏡写真  
Electron micrograph of kaolin of disordered type



図版 5 葉蠟石の電子顕微鏡写真  
Electron micrograph of pyrophyllite



図版 6 葉蠟石の電子顕微鏡写真  
Electron micrograph of pyrophyllite



1 mm

図版7 ナクライトの顕微鏡写真  
Micrograph of nacrite