

西南日本内帯のろう石鉱床の硫黄同位体比 Sulfur isotope ratios of some Roseki deposits in the Inner Zone of Southwest Japan

山本雅弘 (Masahiro Yamamoto) *

松田敏彦 (Toshihiko Matsuda) *

中川頼記 (Raiki Nakagawa) **

Sulfur isotope ratios of pyrite and alunite from 5 Roseki deposits in the Inner Zone of Southwest Japan were determined. The $\delta^{34}\text{S}$ values of all pyrite samples were in the range from -13.2 to +2.3‰, the variation range for each deposit being within 8‰. In each deposit $\delta^{34}\text{S}$ values of alunite were always higher than those of pyrite, which may be interpreted as that alunite was precipitated under more oxidizing conditions than pyrite. Sulfur isotope ratios of the Roseki pyrite showed a distribution similar to that of ore sulfur from skarn and vein deposits in the same Zone. This suggests that the origin of sulfur of the Roseki deposits is also host igneous rocks.

Keywords: sulfur isotope ratio, Roseki deposit, pyrite, alunite

I はじめに

西南日本内帯には白亜紀から古第三紀の花崗岩類と火山岩類が広く分布し、これらの火成活動に関連して形成されたと考えられる、多数のスカルン鉱床と鉱脈鉱床が分布する。西南日本内帯には、また、多数のろう石鉱床が存在するが、これらの多くは、白亜紀の流紋岩質凝灰岩（一部貫入岩）または安山岩質凝灰岩を母岩とし、それらの火山活動に関連した熱水活動によって形成されたものと考えられているが（木野崎, 1963）、より後期の花崗岩類との成因的関連を考慮すべきであるとの指摘もある（Kitagawa et al., 1988）。

ろう石鉱床には、鉱山にとっては歓迎されないが、多かれ少なかれ、黄鉄鉱鉱染部が存在し、硫化鉱物としては黄鉄鉱が普遍的に産出する。また、硫酸塩鉱物としては明ばん石が、多くの鉱床で産出する。

本論文では、広島県勝光山地区、岡山県三石地区、

吉永地区、建部地区および兵庫県江原地区のろう石鉱床に産出する黄鉄鉱および明ばん石の硫黄同位体比の測定結果を報告し、西南日本内帯のスカルン鉱床と鉱脈鉱床のデータと比較して、若干の考察を行う。Fig. 1 に各ろう石鉱床地区の位置を示し、表1 に各地区の簡単な記載をまとめた。

II 実験方法

黄鉄鉱を含む試料は、硝酸と塩酸の混合液により酸化分解した後、塩酸に溶解し、不溶物を除去して、塩化バリウム溶液を加え、硫酸イオンを硫酸バリウムとした。明ばん石を含む試料は、炭酸ナトリウムを用いて融解した後、同様にして硫酸イオンを硫酸バリウムとした。得られた硫酸バリウムは、Thode et al. (1961) の方法により、硫化銀とし、これを、Sakai and Yamamoto (1966) の方法により、1200℃で焼き、二

* 岡山大学理学部地球科学科, 〒700 岡山市津島中 3-1-1 (Department of Earth Sciences, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama City 700, Japan)

** 株式会社ヨータイ, 〒701-32 岡山県和気郡日生町 2601 (Yotai Refractories Co., Ltd., 2601, Hinase 701-32, Japan)

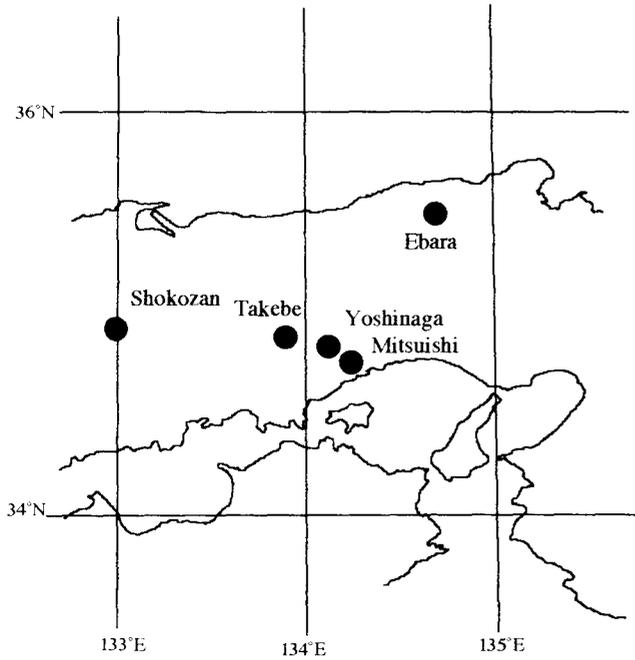


Fig. 1 Location of the Roseki deposits studied in the present work.

酸化硫黄とした。硫黄同位体比の測定は、McKinney型質量分析計（岡山大学温泉研究所設置）を用いて行った。測定結果はCDTを標準物質として、 $\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$ で示

す。なお、これらの実験の大部分は、1970年代の数年間に行われたものである。

III 結果と考察

得られた結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 には、西南日本内帯西部のスカルン鉱床の硫化鉱物の硫黄同位体比 (Shimazaki and Sakai, 1984) と近畿地方の鉱脈鉱床の硫化鉱物の硫黄同位体比 (三好ほか, 1988), さらに、日本の磁鉄鉱系列とチタン鉄鉱系列の花崗岩類の硫黄同位体比 (Sasaki and Ishihara, 1979) の分布を併せて示した。

3.1 黄鉄鉱の硫黄同位体比

ろう石鉱床の黄鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ 値は全体としては -13.2 から +2.6‰ の間に分布する。個々の地区でみると、いずれも変動幅はおよそ 8‰ 程度でよく似ている。岡山県の 3 地区の黄鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ 値はよく似た分布を示す。兵庫県江原鉱山と広島県勝光山地区の黄鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ 値は岡山県の 3 地区に比べて、やや高い。各鉱床地区において、 $\delta^{34}\text{S}$ 値と共存鉱物との間の関係を検討してみたが、特に明白な関係は認められなかった。

3.2 明ばん石の硫黄同位体比

Fig. 2 で明らかなように、明ばん石の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、い

表1 ろう石鉱床の概要

鉱床区	所在地	試料採取場所	母岩	主要鉱物	文献
勝光山地区	広島県庄原市	矢野勝光山鉱山（滝の谷, 西山, 中村口, 西山東, 捨金, 狼岩各鉱体）	白亜紀石英安山岩質凝灰岩	パイロフィライト, 石英, 紅柱石, コランダム	木野崎(1963, 1965)
三石地区	岡山県備前市	台山鉱床群	白亜紀流紋岩質凝灰岩または流紋岩質貫入岩	カオリン, パイロフィライト, 石英, セリサイト, ダイアスポア	木野崎(1965) 大森(1966) 逸見(1966)
吉永地区	岡山県和気郡吉永町	板屋鉱床群	白亜紀流紋岩質凝灰岩または流紋岩質貫入岩	カオリン, パイロフィライト, 石英, セリサイト, ダイアスポア	木野崎(1965) 大森(1966) 逸見(1966)
建部地区	岡山県御津郡建部町	八幡鉱山	白亜紀流紋岩質凝灰岩	カオリン, パイロフィライト, コランダム, 紅柱石	上野・岡野(1953) 大森(1966)
江原地区	兵庫県城崎郡日高町	江原鉱山	中新世安山岩質凝灰岩中の酸性碎屑岩が顕著	カオリン, 石英, トパーズ, ダイアスポア	弘原海・松本(1958) 上野(1964)

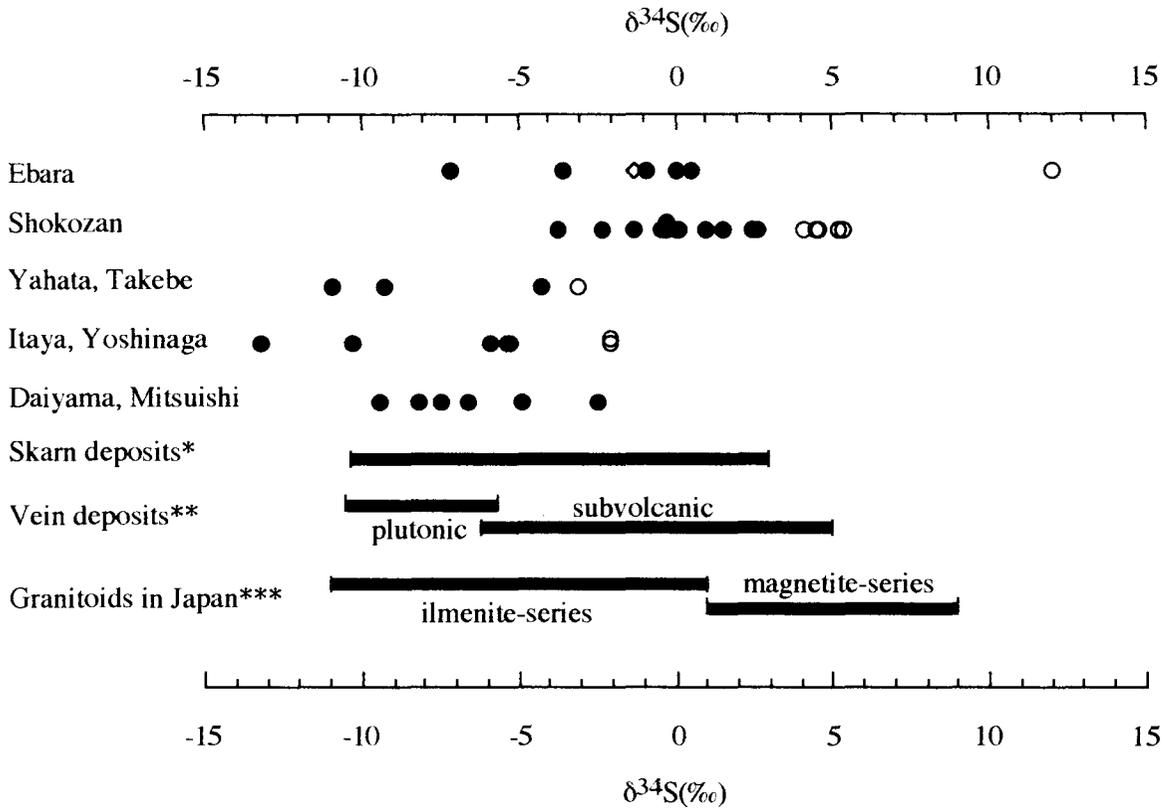


Fig. 2 Sulfur isotope distribution in the Roseki deposits. Solid circle: pyrite, open circle: alunite, and open diamond: gypsum. *Shimazaki and Sakai (1984), **Miyoshi et al. (1988), and ***Sasaki and Ishihara (1979).

ずれの鉱床においても、黄鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ 値より大きい。勝光山、板屋、八幡では、黄鉄鉱の平均の $\delta^{34}\text{S}$ 値より、およそ 5-6‰ 大きい。江原の明ばん石は他の地区とは異なり、黄鉄鉱との差が大きく、14‰ ほどである。ただ、同鉱山の石こうの $\delta^{34}\text{S}$ 値は、黄鉄鉱と同じ領域にあり、明ばん石とは、生成環境あるいは生成機構が異なることを示唆する。

明ばん石は硫酸塩鉱物であるので、同位体交換平衡において、黄鉄鉱より重い同位体を濃縮するが、黄鉄鉱と明ばん石の間の平衡を仮定して平衡温度を計算すると、勝光山、板屋、八幡では、900℃前後の温度を考えなければならず、最も差の大きい江原でさえ、およそ 450℃となり、とても現実的ではない。明ばん石は、黄鉄鉱が生成した環境とは、異なった環境で生成したものであることは明らかであろう。明ばん石の硫黄の起源は、黄鉄鉱のそれとは異なるのかもしれないが、たとえ、同じであったとしても、すなわち、鉱液の全硫黄の同位体比が変化しなかったとしても、明ばん石が黄鉄鉱が沈殿したよりもやや酸化的な環境で沈殿したためと解釈することができる。この線の考え方を江原鉱山に適用すれば、江原では、酸化還元環境の

差が他の鉱山よりは小さかったと考えられる。江原の明ばん石の硫酸には、他の重い硫酸が、例えば、海水硫酸が、寄与しているという可能性も考えられる。

3.3 スカルン鉱床及び鉱脈鉱床との比較

Sasaki and Ishihara (1979) は、日本の磁鉄鉱系列の花崗岩類の全岩硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値が +1 - +9‰ であるのに対して、チタン鉄鉱系列の花崗岩類のそれが -11 - +1‰ であるという事実を見いだした。西南日本内帯では、山陰帯には磁鉄鉱系列の花崗岩類が、山陽帯にはチタン鉄鉱系列の花崗岩類が主に分布するので、花崗岩類の硫黄同位体比は、山陰帯では重く、山陽帯では軽い傾向を示すことになる。

Shimazaki and Sakai (1984) は、西南日本内帯西端部の山陽帯に分布するスカルン鉱床の硫黄同位体比を測定して、南部の領家帯に近い鉱床では -10 - -7‰ であるのに対して、北西部では 0 - +3‰ と重くなることを、すなわち、この地域の鉱床の硫化鉱物は北へ向かうほど ^{34}S に富む傾向を認めた。彼らは、このような分布は、Sasaki and Ishihara (1979) の花崗岩類における分布とよく調和しており、スカルン鉱床の鉱石硫黄の

同位体比もまた、珪長質火成活動の性質の水平的変化を反映していると考えた。

鉍脈鉍床については、三好ほか (1988) は、山陽帯の plutonic 鉍脈鉍床の硫化鉍物の $\delta^{34}\text{S}$ 値は -11 - -5% の間にあり、チタン鉄鉍系列の花崗岩類に調和的であるのに対して、同じ山陽帯でも subvolcanic 鉍脈鉍床は高い値 (-6 - $+5\%$) をもち、明らかに区別されることを見いだした。彼らは、鉍脈鉍床の硫黄同位体比は、関係火成岩の違いだけではなく、母岩の種類の違いも反映しているのではないかと述べている。

今回のろう石鉍床は、いずれも酸性から中性の火山岩を母岩としているが、西南日本内帯のスカルン鉍床及び鉍脈鉍床と、その $\delta^{34}\text{S}$ 値の分布範囲において非常によく似ており、また、スカルン鉍床においてみられた北高南低の傾向とよく調和している。すなわち、黄鉄鉍の $\delta^{34}\text{S}$ 値が比較的高い、江原鉍山は山陰帯の中新世の安山岩質凝灰岩を母岩とし、勝光山は山陰帯と山陽帯の境界地域に位置し、高田流紋岩類の下部に接する石英安山岩質凝灰岩を母岩とする。これに対して、黄鉄鉍の $\delta^{34}\text{S}$ 値の比較的低い岡山県の3地区は、山陽帯の南部に位置し、主に、流紋岩質凝灰岩を母岩としている。

結論としては、西南日本内帯に分布するろう石鉍床の黄鉄鉍の硫黄同位体比は、同帯に分布する金属鉍床の硫化鉍物の硫黄同位体比とよく似ており、硫黄の起源としては、金属鉍床の場合と同様に、母岩の火成岩を考えればよいのではないかと思われる。

謝辞 本研究を進めるに当たって、終始ご指導いただいた本学名誉教授逸見吉之助先生に深く感謝いたします。また、現地で野外調査と試料採取に大変お世話になりました各鉍山の皆様方に深く感謝いたします。

引用文献

- 逸見吉之助 (1966) ろう石鉍床に関するいくつかの考察. 岡大地研報, 1, 67-77.
- 木野崎吉郎 (1963) 中国地方のろう石鉍床概論. 岡大地研報, 12, 1-35.
- 木野崎吉郎 (1965) ロウ石鉍床. 鉍物雑, 7, 185-199.
- Kitagawa, R., Nishido, H. and Takeno, S. (1988) K-Ar ages of pyrophyllite ("Roseki") deposits in the Chugoku District, Southwest Japan. Mining Geol., 38, 357-366.
- 三好 正・中村 威・日下部実 (1988) 近畿地方の鉍脈鉍床における硫黄同位体組成. 鉍山地質, 38, 323-333.
- 大森尚泰 (1966) 岡山県南東部のろう石鉍床と地質構造と

の関係. 岡大地研報, 1, 11-29.

- Sakai, H. and Yamamoto, M. (1966) Fractionation of sulfur isotopes in the preparation of sulfur dioxide. An improved technique for the precision analysis of stable isotopes. Geochim. J., 1, 35-42.
- Sasaki, A. and Ishihara, S. (1979) Sulfur isotopic composition of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids in Japan. Contrib. Mineral. Petrol., 68, 107-115.
- Shimazaki, H. and Sakai, H. (1984) Regional variation of sulfur isotopic composition of skarn deposits in the westernmost part of the Inner Zone of Southwest Japan. Mining Geol., 34, 419-424.
- Thode, H. G., Monster, J. and Dunford, H. B. (1961) Sulphur isotope geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, 25, 159-174.
- 上野三義 (1964) 兵庫県北部地域2, 3のカオリン質ろう石鉍床について. 地調月報, 15, 235-250.
- 上野三義・岡野武雄 (1953) 岡山県御津下の立正鉍山及び上建部鉍山のろう石鉍床調査報告. 岡山県地下資源報告, 4, 81-88.
- 弘原海清・松本隆 (1958) 北但馬地域の新生界層序. 地質雑, 64, 625-637.