Xenothermal 型鉍床産閃亜鉛鉍の微量成分

Minor elements in sphalerite from
xenothermal deposits

牟 田 邦 彦 (Kunihiko Muta)*

1. 前 言

Xenothermal 型鉍床は地下浅処の低圧な場で、比較的高温度¹⁾ (300°~500°C±) な溶液より生じたために、屢々著しい鉍石の zonal arrangement や telescoping 現象が認められ、気成~深熱水期に晶出すべき諸元素が、浅熱水性鉍石と共生して, telescoped ore を産出する。

ここでは、このような xenothermal 型鉍床のおかれた特異な生成環境が、鉍石鉍物とくに閃亜鉛鉍の微量成分の分布に、どのような影響を及ぼすかについて検討を行った結果につき報告する。

この研究を行うにあたって種々御指導を賜った九州大学木下亀城・吉村豊文両教授に厚く謝意を表する。

2. 試 料

試料の産地を鉍床区毎に分類して示せば次の如くなる。

1. 九州外帯第三紀花崗岩区 (尾平型区) …尾平, 木浦, 見立, 土呂久, 松尾, 富高, 錫山, 高隈山及び屋久島各地方…61 鉍山
2. 九州内帯第三紀花崗岩区…対州鉍山その他上県及び下県地方 23 鉍山
3. 紀州区…紀州鉍山
4. 生野明延区…生野, 明延, 長谷, 新井, 多々良, 中瀬, 夏梅各鉍山
5. 足尾区…足尾鉍山
6. 津具区…津具, 稻目鉍山
7. 秩父区…秩父鉍山
8. 東北日本内帯 green tuff 地域区…大良, 立又, 寿都, 大泉
今回検討を行った鉍山 (及び旧坑) 数は 120 鉍山²⁾である。

3. 検出された微量成分とその検出率の傾向

閃亜鉛鉍より検出された主なる微量成分は, Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe,

* 九州大学工学部採鉍学教室

- 1) Buddington, A. F.: Econ. Geol., **30**, 205~222, 1935; Borchert, H.: Geol. Rundsch, **39**, 81~94, 1951.
- 2) 鉍脈の性質の著しく異つたものでは同一鉍山産のものでも各々別々に検討集計した。このため実際の鉍山数より増加する。

Ga, Ge, Sb, Sn, Mn, In, Ti, V, Si, Al, Mg, Ca 等である。

これら検出成分のなかで、全試料の 20% 以上に亘つて検出される成分は、Ag, As, Bi, Cu, Cd, Fe, Mn, Co, Ga, Ge, In, Si, Mg, Al, Ca 等である。これに反して、Hg, Au, Mo (Te), Cr, W, Ni, P, Ba, Ce, Pt, Pd, Li, Rb, Y, Th, Zr, Sr 等の諸元素は 20% 以下又は全く検出されない。

第 1 図 Xenothermal 型鉱床産閃亜鉛鉱の主なる微量成分とその検出率

H … 高温型鉱床, L … 低温型鉱床, X … Xenothermal 型鉱床

以上のような xenothermal 型鉱床産閃亜鉛鉱に於ける検出成分の分布傾向を、他の型式産¹⁾のそれと比較検討すれば、第 1 図に示すように、1) Sn, Bi を含む試料が非常に多い、2) その他、Co, As, In, Mn 等の検出率が高く、3) 逆に、Ge, Ga, Te, Sb 等の検出率が低温型鉱床産のものより相当に低いこと等があげられる。

4. 主なる微量成分の含有量

閃亜鉛鉱の微量成分のなかで、とりわけ分布の広い Cd, Mn, Fe, Ag, Ga, Ge, Sb, Sn の含有量を示せば、第 2 図及び次述の如くなる。

1. Ag … 従来の報告²⁾では、一般の閃亜鉛鉱の Ag 含有量は著しく低いことが述べられている。Xenothermal 型鉱床産のものも 0.005% Ag 以下の低含有量のものが、全体の約 70% を占める。

1) 牟田邦彦：九鉱誌，26，247～264，1958.

2) 牟田邦彦：前出，1958；M. Fleisher：Econ. Geol., Fiftieth Ann. Vol., 970～1024，1955.

第2図 Xenothermal 型鉱床産閃鉛鉱
の主な微量成分の含有量

他の型式産のものに比べると、概して、浅熱水鉱床産¹⁾より低く、高温型鉱床産よりも少々高い含有量のものが多い。

2. Bi … Bi を含む試料は 33 鉱山/120 鉱山 である。稀には 0.n% Bi²⁾ に達するものもあるが、しかし、含 Bi 試料の 73% 迄が 0.00n% Bi で、これらと共生する方鉛鉱の Bi 含有量に比べて著しく低い³⁾。

以上のような Bi の分布は、高温鉱床産のものとはほぼ均しい傾向にあり、浅熱水鉱床産より一般に多量含まれる。

3. Cd … 浅熱水鉱床産より、少々低く、高温鉱床産より若干高い含有量を示す。(しかし、3 者の違いは余り顕著でない。) つまり、試料の 61.67% 迄が 0.1~0.49% Cd を含み、更に 28.33% が 0.5% Cd 以上のカドニウムを含む。

4. Fe⁴⁾ … 大部分の試料が 10% Fe もしくはそれ以上の鉄を含む (第3図)。特に九州外帯第三紀花崗岩区産試料での鉄含有量は、その大部分が 12% Fe 内外、時に 15% Fe にも達し、ほとんど常に Fe-Cu-S 系の難溶鉱物を包有する。

green tuff 地域区のなかで、太良、明又両鉱山産はいずれも 10% Fe 以上の鉄を含み、かつ、Fe-Cu-S 系難溶鉱物を包有する等、前者の性質と全く変りない。しかし、大泉、寿都等は、5% Fe 内外⁵⁾ の鉄を含み、また前者のような難溶鉱物を認めず、かなりその傾向を異にする。(だが、後者の含鉄量も一般の浅熱水鉱床産が 1~2% 内外であるのに比べると相当に高い。)

5. Ga, Ge … 稀に 0.0n% に達するものがあるが、一般には 0.00n% 及び以下である。浅熱水鉱床産のもの (特に黒鉱々床) に比べると著しく低い、しかし、高温型鉱床産に比べるとはるかに高い検出数と含有量を示す。

6. Mn … 試料の約 80% 近くが 0.1% Mn 以上の満掩を含み、他の型式の鉱床産、特に浅熱水鉱床産試料に比べて著しく高い。また、分析を行った試料のなかでは、Mn 鉱

1) この論文では xenothermal type を除いた epithermal type の鉱床について用う。

2) 大隅鉱山 0.31%, 大白谷鉱山 0.2%

3) 共生する方鉛鉱の大部分が 0.0n% 以上、0.n% のものも稀でない。

4) Muta, K.: Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., 17, 139~162, 1958.

5) 一部では 2~3% Fe のものもある。

第 3 図 Xenothermal 型鉱床産 閃亜鉛鉱中の Fe 含有量と Mn 含有量との関係。

- 凡 例 1…尾平鉱床区に於ける接触鉱床産のもの
 2…1), 3), 4) を除いた以外の熱水鉱床産のもの
 3…対州鉱床区低温型鉱床産のもの
 4…green tuff 地域のもの

床産のものを除くと、九州外帯第三紀花崗岩区に属する大分県豊後山産のものが最も高い(第4図)。

7. Sb…試料の 54% が Sb を含み、そのうちの 60% が 0.0n% Sb である。このような Sb 含有量は、他の型式、特に接触鉱床産よりも高い傾向にある。

8. Sn…試料の 92.5% 迄が Sn を含み、かつ 0.01% Sn 以上の高錫品位のもの 45%、更に 0.00n % Sn…24%で、その大多数が 0.00n% 以上の Sn を含む。即ち、他の型式産のいずれよりも Sn 検出数及び含有量ともに高く、xenothermal 型鉱床産試料¹⁾の最も重要な特性の一つとして挙げられる。また、これらの試料と共生する方鉛鉱の Sn 含有量²⁾は、第5図の如く閃亜鉛鉱中よりも更に高く、従つて、両鉱物中の Sn 分布をあわせて検討することにより、xenothermal 型産試料の特性はより一層明確となる。

上述のように、xenothermal 型鉱床産閃亜鉛鉱の微量成分の最も大きな特徴は、高温型鉱床を特徴づける In, Mn, Fe, Sn, Bi, Co 等と、低温型鉱床を特徴づける Ga, Ge 等の諸元素が、いずれも相当高い含有量で検出される点にある。

1) 牟田邦彦：九大工学集報，30，122～128，1957。

2) 牟田邦彦：九大工学集報，30，229～237，1957。

第4図 鉱床に伴う火成岩類(及び生成期)と閃亜鉛鉱中のGe含有量との関係

[註] 1) 中生代花崗岩区には中国地方の疑いものを除き、ほぼ確実なもののみを選んで示した。2) また 0.000n% には? のものを入れて示した。3) 九州第三紀花崗岩区のなかの点線は、対州区のみ Ge 既含有量を示す。

4. 紀州区 … Sb, Ag に稍々とも、Sn 含有量¹⁾も相当に高いものが多く、Co を稀に検出する。しかし、Fe, Mn, In, Ge, Ga 等の含有量は低い。

5. 足尾区 … 九州外帯区と同じく Sn, Cd, In の含有量に高いことで特徴づけられる。この外 Ga, Mn, Fe 等にも富む。但し、九州外帯区と異なる点は、Bi に乏しいこと²⁾、また Ge, Co, Sb 等の諸元素も極めて微量もしくは含まれぬ。

6. 津具区 … 他の鉱床区産よりも Ge, Ga の検出率や含有量に稍々高く、In, Bi, Cd

5. 鉱床区と微量成分との関係

各鉱床区での閃亜鉛鉱の微量成分よりみた特徴は第6図の如くである。

1. 九州外帯区 … Sn, Bi, In, Mn 及び Fe 等いずれも最も多量に含有する。また、Co, As 等を含有するものも多い。但し、Ge, Ga, Hg 等の分布は他の区産試料よりも少ない。

2. 九州内帯区 … 九州外帯区の傾向に近いが、Sn の含有量に低いこと、及び比較的狭い地域内で鉱床の分化が進んでいて、その高温型は尾平型に、低温型はむしろ green tuff 地域産の傾向に近いことなどが挙げられる。(例えば、第4図点線及び第6図Aに示す対州区での低温型鉱床での Ge の分布傾向は、green tuff 地域のそれに最も近い。) また、Co の検出率の高いことも、この鉱床区産の特徴であろう。

3. 生野・明延区 … 前2者に次いで Sn, Bi の含有量が高い。しかし、In, Mn, Fe 等は前者よりも低いものが多い。Ge, Ga も一般には低い、時に 0.01~0.02% Ge (生野、新井等) に達するものがあり、また、その検出率も九州外帯区に比べると相当高い。

1) 一般に 0.0n% Sn.

2) しかし、方鉛鉱からは 0.02~0.001% Bi 程度検出される。

等の含有量に乏しい¹⁾。

7. 秩父区 … Sn, Ge, Ga に最も乏しいことが、本鉱床区産試料の大きな特徴である。但し, Mn, Fe の含有量が高い。In, Sb は時々多いものと、非常に少ないものがあり一定した傾向を示さず、また、屢々 As, 稀に Co を含む。

8. green tuff 地域 … 一般に Fe, Mn, In, (Bi), (Sn) 等に最も低く, Ga, Ge, Ag 等に最も高い傾向が認められる。しかし、明又、太良鉱山産等のように足尾区等の傾向と近い性質のものがあり、この場合、閃亜鉛鉱中の Fe 含有量が増加する程、後者の性質に増々近似する。更に、As, Co を含まないものが多い。

第 5 図 方鉛鉱及び閃亜鉛鉱中の Sn 含有量

K…九州内外帯第三紀花崗岩区
(点線は同外帯区の分布を示す)

X…九州を除いた本邦他地域の xenothermal 型鉱床

6. 深成岩類鉱床区と火山岩類鉱床区

上述の鉱床区を、更に鉱床に伴う火成岩類によって次のように区分することが出来る。

鉱床区

- 1 深成岩類区 九州内帯(対州)及び外帯第三紀花崗岩区, 秩父区
- 2 半深成岩類区 紀州区
- 3 火山岩類区 a) green tuff 地域区
b) その他の鉱床区(足尾, 生野-明延, 津具)

この場合一般に、深成岩類区産のものは、Fe, Mn, In, Co, As, Sn, Bi 等に富み、火山岩類区産では Ga, Ge, Ag, (Hg) 等に富む傾向が認められる。つまり、前者の方が後者のものよりも、より高温型の微量成分組合せからなっている。更に、後者のなかでも green tuff 地域(とりわけ大泉, 寿都, 伊奈牛等)や対馬上県地方産のもの等、鉱床の性質が一般の低温鉱床のそれに近い鉱床産では、低温型を特徴づける微量成分の含有量が目立つて多くなる。

なお、秩父鉱山は深成岩類鉱床区に属するにもかかわらず、同鉱山産試料中の Sn, Bi 含有量は著しく少い。その理由は不明であるが、ただし、他の Bi, Sn に富む試料を産する鉱床に比べて、運鉱岩の性質がより塩基性(石英閃緑岩)な点注目値する。

7. 九州島の xenothermal 型鉱床及び其他の型式産試料の微量成分の違い

Xenothermal 型鉱床産試料の特性を更に一層明らかにするために、同型式鉱床の発

1) 本鉱床区では Sb 鉱化作用が顕著であるが、試料中の Sb 含有量は必ずしも目出つて多くない。但し、検討した試料数は2例にすぎず、大凡の傾向を示すものである。

第 6 図 鉱床区と閃亜鉛鉱の微量成分との関係

達特に著しい九州地方に於て、*xenothermal* 型とその他の諸型式鉱床産試料中の微量成分の違いを比較検討した（第 7 図及び第 8 図）。

九州地方は 1) 中生代白亜紀花崗岩類に伴う吉原・河東区 (Y^1)、2) 第三紀末～第四紀初期の火山岩類に伴う串木野・鯛生区、3) 第三紀中新世花崗岩類に伴う *xenothermal* 型区など²⁾に大別出来るが、更に 3) の *xenothermal* 型区は対州亜区 (T)、尾平・土呂久・見立・木浦亜区 (O)、松尾・男錫亜区 (I)、錫山・高隈山・屋久島亜区 (S) 等に細分される。

以上の各鉱床区産試料の微量成分のなかで、最も特徴ある分布傾向を示す成分は Sn, Mn, Fe, Ge, Ga, Sb, Bi, (Fe) である。*xenothermal* 型亜鉛床区相互の間でもこれら諸成分は若干の特徴ある分布傾向をとるが、しかし、一方では共通した動きを示す場合も少くない。

1) これらの記号は第 6 図イ、ロの記号を示す。

2) その他微量ではあるが、キースラーガー区、マンガング区、真玉・赤根区等からも閃亜鉛鉱を産することがある。

第 7 図 九州産閃亜鉛鉱中の Ge, Ga, Sb, Sn の含有量と
鉱床区との関係

Y 吉原区, T 対州亜区, O 尾平・木浦・見立・土呂久亜区,
I 松尾・男錫亜区, S 錫山・高隈山・屋久島亜区, V 鯛生・
串木野区, 一美・赤根区

1. Ge, Ga … 対州亜区及び鯛生・串木野区産試料に特に多量含まれる。対州亜区で Ge, Ga に富む試料は、前述のように低温型鉱床産のものである。対州亜区を除いた xenothermal 型鉱床区産の Ge, Ga 含有量は一般に低いが、尾平亜区産のもので Ge 含有量が若干高いものがある。以上のように第三紀及び以後の火成活動に伴う鉱床産では Ge を検出するにもかかわらず、吉原区産からは全く Ge を検出しない。しかし、Ga は河東亜区¹⁾産の一部に少々高い含有量のもの²⁾があり、必ずしも Ge と行動を一にし

- 1) 中温熱水性鉱脈型鉱床よりなる。主なる鉱山河東、野間、池野等
- 2) 福岡県西谷鉱山 0.002Ga, 小倉市平尾台旧坑 (marcasite と共生) 0.01 Ga. 等。

第 8 図 九州産閃亜鉛鉱中の Mn, Cd, Bi, Ag の含有量と
鉱床区との関係

1. 0.5 % 以上, 2. 0.1~0.5 %, 3. 0.09~0.05 %, 4. 0.049~0.01 %, 6. 0.009~0.005 %, 6. 0.0049~0.001 %

ない。これらは前述の本邦産について述べた両成分の分布傾向と全く一致する。

2. Sb … Sb は xenothermal 型鉱床区産のものに最も多量に含まれる。特に九州地方で最も Sb 鉱床の発達する松尾・男錫亜区（例えば日比野、天包、大内、四家等の Sb 鉱山あり）産試料では、Sb 鉱物と共生するしないにかかわらず、多量の Sb を含むものが多い。次で錫山・高隈山亜区→対州亜区→尾平亜区→串木野・鯛生区→吉原区の順となり、各区の Sb 鉱化作用の程度と一致する。

3. Sn … 前述のように Sn は九州各鉱床区の間でも xenothermal 型鉱床産に於て極めて多量に含まれ、次で吉原区産で激減、更に串木野・鯛生区産ではほとんど含まれない。

Xenothermal 型区産のなかでも尾平亜区→錫山・高隈山亜区→男錫・松尾亜区→対州亜区の順に Sn の含有量を減じ、Sn の場合も Sb と同じく各亜区内における錫鉱化作用の規模とほぼ一致した傾向をとる。

4. Mn … Xenothermal 鉱床区産で marmatite 質のものはいずれも Mn を多く含む。これに反して、串木野・鯛生区や吉原区のうち河東亜区産のものなどは 0.1% Mn 及び以下のものが多い。

Xenothermal 区のなかでも最も Mn に富むものは、W の鉱化作用著しい屋久島・錫山・高隈山亜区産のものである。

Mn は Fe と同じく、一般により高温生成の試料程多量に含まれる。

5. Fe … Xenothermal 型区産の大部分及び吉原区の吉原・三岳亜区¹⁾産のものは 10% Fe 及び以上に達する多量の鉄を含有する。これに反して串木野・鯛生区及び対州亜区低温型鉱床産はいずれも 1% Fe 前後²⁾で前者よりも著しく Fe に乏しい。

なお、前者のなかでも接触鉱床産でスカン期に生じたものは、その後の熱水期に生じたものより却って Fe 量に乏しく、9~3.7% Fe である。

6. Bi … Xenothermal 型区及び吉原区に於て、約 40% 及び以下の試料中より検出される。これらのなかで特に尾平亜区産が Bi を最も含み、次で吉原→松尾・男錫→対州→錫山・高隈山各亜区の順となる。

一般に Bi は接触鉱床産のもので特に高く、このため接触鉱床の発達にとむ尾平亜区及び吉原区産が Bi に出つて富むことになる。

7. Ag … 低温型鉱床産試料程 Ag に富む。従つて対州亜区低温型鉱床及び串木野・鯛生区産に於て特に高い。その他の xenothermal 型亜区の間では大差ない。

以上のように九州地方の xenothermal 型鉱床とその他の型式の鉱床産のものとの間に於ても、第 5 項で述べたと同様な関係が認められる。

8. む す び

1. Xenothermal 型鉱床産閃亜鉛鉱の微量成分は、イ) Fe, Mn, In, Sn, Sb, Bi 等に富み、その他 As, Co を含むが、ロ) 一般に Ge, Ga, Ag, Hg 等に乏しい。

2. 即ち、以上のような微量成分の組合せは、高温型鉱床の特徴に近いが、しかし、Ge, Ga など時にはかなり高い含有量のものがある。つまり、高温型鉱床及び低温型鉱床のいずれの特性をも具備することが xenothermal 型産試料の大きな特性である。

3. Xenothermal 型鉱床産試料のなかでも、深成岩類に伴うものの方が、火山岩類に伴うものよりも一般に Ga, Ge に乏しく、In, (Sn), Co, Fe, Mn などに富む傾向がある。

4. 九州地方の xenothermal 型鉱床産試料と、同地方の他の鉱床産のものとのを比較検討した場合、イ) Sn, Sb, Bi, Mn, Fe, In, As に高く、ロ) Ge は串木野・鯛生区に次ぎ、また、ハ) Ag は対馬低温型(上県地方)産を除くと最も低いなどという特性が知られる。これらの特性は 2) 項で述べた本邦の xenothermal 型鉱床のそれと大差ない関係にある。

1) 中温～高温熱水性及び高温交代鉱床よりなる。

2) 但し、対州亜区低温型鉱床のなかで、下島に近づくもの程 Fe 量は多くなり Max. 6% Fe となる。