秋田県尾去沢鉱山産 Arsenosulvanite について

On Arsenosulvanite from the Osarizawa mine,
Akita Prefecture

田 口 靖 郎 (Yasuro Taguchi)*

木 沢 庸 二 (Yoji Kizawa)*

1. は し が き

バナジウムを主要構成成分とする硫化鉱物としては、特殊な産状の patronite VS_4 のほかは稀産** の *sulvanite* $\text{Cu}_3\text{VS}_4^{1-4)}$ が唯一と言い得るものであったが、1941年、Betekhtin⁵⁾ はモンゴルの瀝青質石灰岩中の石英方解石脉から、*sulvanite* の V の過半を As で置換した $\text{Cu}_3(\text{As}, \text{V})\text{S}_4$ で示される鉱物を見出し、新鉱物 *arsenosulvanite* として報告した。その後1960年、Sclar and Drovenik⁶⁾ は Tilva Mika 鉱床(東部セルビア)から、V を殆んど含まない As の端成分種と目すべき鉱物を見出し、*lazarevičite* と命名して発表したが、国際鉱物学連合新鉱物・鉱物名委員会は、*arsenosulvanite* を As の端成分種をも代表するものとして、新鉱物名 “*lazarevičite*” は採用していない。

“*Lazarevičite*” は第2の産出例として1972年にも Afanaseva ら⁷⁾ により Kafana (アルメニア)から発見されているが、相当量の V を含む、原記載に類似した *arsenosulvanite* についての報告は、1941年以来全く見当らない。筆者らは1972年1月に開発された尾去沢鉱山田の沢鍾11脉の鉱石を検鏡中、同鉱物と思われるものを見出し、種々検討を重ねた結果、*arsenosulvanite* であることを確かめ得たので、ここにその結果の概要を報告する。

* 三菱金属鉱業株式会社中央研究所

** 現在のところ、産地として Edelweiss mine (南オーストラリア)・Sierra de Cordoba (アルゼンチン)・Mercur mine (米・ユタ) が知られているだけで、本邦では1944年佐藤壮郎・嶋崎吉彦・鶴飼和子により、小坂鉱山内の岱西鉱床の黒鉱々石中の微小体として発見された。

2. 産 状

秋田県尾去沢鉱山は第三紀中新世に属する堆積岩火砕岩類中に発達する本邦有数の浅熱水性裂罅充填鉱脈群よりなる鉱床で、その数 400 余条を数えるが、田の沢鍾 11 脈はこの鉱床圏の最南東端に位置し、既開発部、—4L、では著しく珪化された黑色泥岩（上部獅子沢層）を母岩としている。西翼は鉱床生成前に生じた田の沢断層に限られ、それより東方約 30 m にわたって形成されているが、東端では尖滅状態になっている。鍾の内は網状をなし、肥大部は 4~5 m に及んでいる。

田の沢鍾 11 脈の構成鉱物のうち、肉眼で認められるものはヒシメンドウ鉱・センアエン鉱・ホウエン鉱・オウテツ鉱・オウドウ鉱・ハンドウ鉱で、銅鉱物ではヒシメンドウ鉱が最も多い。脈石の大部分はセキエイであるが、所により少量のジュウショウ石を伴うことがある。各鉱物の配列には特別の特徴はないが、局部的にオウドウ鉱あるいはセンアエン鉱が塊状に濃集している場合があり、ヒシメンドウ鉱の大部分は塊状・レンズ状をなして不規則に分布している。脈中に小晶洞が多く、こゝに生じているヒシメンドウ鉱は多孔質で、一見鉱滓状を呈している。

顕微鏡的存在としては、上記の鉱物のほか、ヒシメンドウ鉱に伴って *arsenosulvanite*・リュウヒドウ鉱が存在する。また比較的粗粒なハンドウ鉱中には、その外縁や割目に沿ってオウドウ鉱の離溶格子様組織が生じていることがあるが、このオウドウ鉱の周りには薄いホウキドウ鉱が生じている。ハンドウ鉱中の割目や外辺にはドウランも生じている。

Arsenosulvanite は通常 0.1 mm 以下の不規則粒状をなしてヒシメンドウ鉱中に分布しているが、時には正方形乃至三角形に近い粒子も認められる。まれには各粒子の集合体が細長く伸びて、最大巾 0.3 mm、長さ 1.5 mm の細脈状乃至ロッド状をなしている場合もある（第 1, 2 図）。

Arsenosulvanite を伴うヒシメンドウ鉱には、まれに微粒微量のオウドウ鉱・オウテツ鉱・ホウエン鉱も包有されていることがあるが、普遍的に存在するものはリュウヒドウ鉱と微細なハンドウ鉱で、量に多少はあるが、時にはヒシメンドウ鉱とリュウヒドウ鉱が相半ばする場合もある。リュウヒドウ鉱・ハンドウ鉱は共に一定の外形を示さず、不規則粒状・アミーバ状・円粒状などを呈している。ハンドウ鉱粒子には時にドウラン・キドウ鉱を伴

なうことがある。

Arsenosulvanite とヒシメンドウ 鉱乃至 ハンドウ 鉱との接触面では、生成時期の遅速や交代などを示す現象は全く認められない。稀に上記の細脈状集合体を、少量のハンドウ 鉱を伴う後期生成のセンアエン 鉱微脈が貫いていることがあるだけである。

上記のように、田の沢 11 脈の構成 鉱物の配置は不規則なので、肉眼的にはその生成順序は明らかでない。しかし顕微鏡観察によると、センアエン 鉱はヒシメンドウ 鉱による交代の初期から晩期にわたる状態を示しており、オウテツ 鉱はこの両 鉱物の領域に包有されているものと、その外周を戻状に取り囲み、あるいはその内部に微脈状をなして伸びているものなどがあり、オウドウ 鉱及びこれに伴うハンドウ 鉱はヒシメンドウ 鉱に完全に包囲されている場合が多い。これらの産状から考えて、田の沢 11 脈の構成 鉱物はおよそ次の順序で生成されたものと思われる；(1) オウテツ 鉱→(2) センアエン 鉱→(3) オウテツ 鉱・オウドウ 鉱・ハンドウ 鉱→(4) ヒシメンドウ 鉱・arsenosulvanite・リュウヒドウ 鉱・ハンドウ 鉱・センアエン 鉱→(5) センアエン 鉱・ハウエン 鉱。

田の沢 11 脈を 5 m 間隔で採取した試料中のヒシメンドウ 鉱には、殆んど常に多少の arsenosulvanite が含まれている。すなわち同脉中ではこの 鉱物はかなり普遍的である。なおこのヒシメンドウ 鉱は、X 線回折試験及び EPMA による定性分析によれば、ごく少量の Fe と Sb、著量の Zn を含む zincian tennantite である。またこれに伴うリュウヒドウ 鉱は、EPMA の定性分析の結果 Cu, As, S のみが検出され、Sb は検出されていない。

3. 物理的性質及び腐蝕試験結果

Arsenosulvanite の研磨面での反射色はにぶい帯褐黄色を示し、琢磨不良かやや変色した場合のオウドウ 鉱と誤認されかねないが、同一視野中に両 鉱物がある場合は、オウドウ 鉱の鮮かな真鍮黄色との相違は明瞭である(第1図)。

反射多色性・異方性とも、油浸系でも認められない場合もあるが、通常極めて微弱なものから弱いながら明瞭なものまで、かなりの幅のある反射異方性が認められ、灰黄色～黄色乃至帯黄褐色の変化を示す。油浸系ではより明瞭である。内部反射は認められない。

琢磨硬度はヒシメンドウ 鉱と殆んど同じで、両 鉱物間に全くレリーフを示

第1図 ハンドウ鉱（紫）およびオウドウ鉱（黄）を伴う晩期のセンアエン鉱微脈（灰）によって切られるヒシメンドウ鉱（淡青灰）中のロッド状の *arsenosulvanite* の一部。黄白色はオウテツ鉱，淡紫灰色（中央下部ほか）はリュウヒドウ鉱。平行ニコル。

第2図 方形に近い *arsenosulvanite*（帯褐黄）。褐灰色はセンアエン鉱，紫色はハンドウ鉱，灰青色はキドウ鉱，濃青色はコベリン。平行ニコル。

さず、美しい琢磨面が得られる。反射能もヒシメンドウ鉱と殆んど差がなく、モノクロームの写真では両者の区別が殆んど現われない。

Short の標準試薬による 30 秒間の腐蝕試験では、この鉱物は何れの試薬にも作用されない。たゞ KCN を 1 分間作用させた場合は淡褐色の銹色を呈するが、軽いラップによって大部分が消失する。

以上の諸性質を既報の sulvanite や “lazarevičite” のそれと照合*すると、後述のように、この系のうち “lazarevičite” 寄りの化学組成を有する尾去沢鉱山産のこの鉱物としては、反射異方性の有無を除けばほぼ矛盾するところがない。反射異方性の有無に関しては、sulvanite・arsenosulvanite・“lazarevičite” は何れも光学的等方性と記載されているが、この点については更に後に述べる。

4. 化 学 組 成

島津製 EMX-SM 型 X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いてこの鉱物の定性並びに定量分析を行った。

“Lazarevičite” には主成分のほか Sb・Fe・Ni・Zn・Ge・Ag などを含むものがあることが知られているが、尾去沢鉱山産のこの鉱物の定性分析の結果は Cu・As・V 及び S が検出されただけで、他の元素は全く認められなかった。

定量分析は、標準試料として Cu 及び V はそれぞれの純金属を、As は AsGa を、S は定量既知のセンアエン鉱を用いて行った。定量補正としては各元素につき原子番号・吸収・蛍光の各補正を施した。得られた結果を既報の arsenosulvanite や “lazarevičite” の数値とともに表 1 に示す。

尾去沢鉱山産のこの鉱物の金属原子と S 原子の比は、3 分析例ともほぼ 1:1 で、その平均値は $\text{Cu}_{3.10}(\text{As}_{0.65}\text{V}_{0.25})_{0.90}\text{S}_{4.09}$ で示され、これまで唯一の既知の Mongol 産 arsenosulvanite の化学式 (通常の定量法による) にごく近似している。たゞしこの両者を比較すると、Mongol 産の As/V が約 1.8 であるのに対して、尾去沢鉱山産のものは 2.6 であり、より As の端成分側

* Arsenosulvanite についての Betekhtin の原論文及びその構造に関する Mikheev の報告とも、その発行が 1941 年のせい、か、入年し得なかった。これらは英文の数行の要約⁵⁾による。また Sclar and Drovenik の新鉱物 “lazarevicite” の報文も同様で、英文要約⁶⁾による。

表 1. Chemical analyses of arsenosulvanite from the Osarizawa mine.

		1	2	3	Average	4	5	6
wt. %	Cu	50.5	50.3	47.3	49.4	47.75	52.5	47.5
	As	11.7	12.9	12.4	12.3	12.24	12.5	15.4
	V	3.2	3.1	3.4	3.2	4.68	tr.	
	S	33.3	32.8	32.6	32.9	32.40	—	—
	Fe						1.9	0.5
	Sb							0.9
	Ge							0.06
	insol.					2.42		
	Total	98.7	99.1	95.7	97.8	99.49	(66.9)	(64.36)
Mol. prop.	Cu	0.7948	0.7916	0.7444	0.7775	0.7515	0.8263	0.7476
	As	0.1562	0.1722	0.1655	0.1642	0.1634	0.1669	0.2056
	V	0.0628	0.0608	0.0667	0.0628	0.0919		
	Fe						0.0340	0.0090
	Sb							0.0074
	Ge							0.0008
	sub-total	1.0138	1.0246	0.9766	1.0045	1.0068	1.0272	0.9704
	S	1.0383	1.0228	1.0165	1.0259	1.0103	—	—
	S/M	1.02	1.00	1.04	1.02	1.00		

1. Arsenosulvanite, Osarizawa; $\text{Cu}_{3.13}(\text{As}_{0.62} \text{V}_{0.25})_{0.87} \text{S}_{4.10}$
2. " " ; $\text{Cu}_{3.09}(\text{As}_{0.67} \text{V}_{0.24})_{0.91} \text{S}_{3.99}$
3. " " ; $\text{Cu}_{3.05}(\text{As}_{0.68} \text{V}_{0.27})_{0.95} \text{S}_{4.16}$
- Average, " " ; $\text{Cu}_{3.10}(\text{As}_{0.65} \text{V}_{0.25})_{0.90} \text{S}_{4.09}$
4. " , Mongol; $\text{Cu}_{2.99}(\text{As}_{0.65} \text{V}_{0.37})_{1.02} \text{S}_{4.01}$
(average of two analyses)
5. Lazarevičite, Bor ; $\text{Cu}_{3.22}(\text{As}_{0.65} \text{Fe}_{0.13} \text{Vtr})_{0.78}$
6. " , Kafana ; $\text{Cu}_{3.08}(\text{As}_{0.85} \text{Fe}_{0.04} \text{Sb}_{0.03})_{0.92}$

に近づいていることになる。尤も、Mongol 産のものが明らかに $\text{Cu}_3(\text{As}, \text{V})\text{S}_4$ であるのに対して、尾去沢鉱山産のものは常に Cu と S が過剰である。Cu の過剰は“lazarevičite”の2例とも同様であるが、Bor 産のものに対して Sclar and Drovenik は、As と Fe 及び過剰の Cu が (a) 000

に配位しているとして、その化学式を $\text{Cu}_3(\text{As}_{0.65}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.13}\text{Vtr})\text{S}_4$ で示している。その例にならば、尾去沢鉱山産のものも $\text{Cu}_{3.00}(\text{As}_{0.65}\text{Cu}_{0.10}\text{V}_{0.25})_{1.00}\text{S}_{4.09}$ で示し得るが、分析例 No. 2 を除いては同時に S も過剰であり、EPMA による定量補正が各元素相互に干渉し合うことを考えると、この程度の過剰の Cu が As 及び V の位置に組込まれるべきか、あるいは分析誤差として処理されるべきか、にわかには断定できない。なお今後の研究に俟つべきものと考えられる。

5. X 線粉末回折値

反射顕微鏡下で研磨片から針を用いて堀りとったこの鉱物の粉末について X 線回折試験を行った。使用カメラは直径 114.6 mm, 使用条件は $\text{CuK}\alpha$, Ni-filtered, 30 KV, 20 mA, 3.5 時間露出である。その結果を表 2 に示す。

堀りとったこの鉱物の粉末試料には、その部分の鉱物共生から他の鉱物の多少の混入は初めから予想されたが、表 2 の結果にもそれが現われている。すなわち、相当量のヒシメンドウ鉱と少量のセンアエン鉱・リュウヒドウ鉱及び更に少量のハンドウ鉱の存在が認められる。これらの混在鉱物による回折線と認定* されるものを除いた線に、Peacock Atlas⁸⁾ 所載の sulvanite 及び “lazarevičite”⁷⁾ を参考にして指数配当し、等軸晶系としての格子定数を求めたところ、 $a_0=5.260\pm0.004$ が得られ、これを用いて行った d の計算値と実測値とはよく一致する。

Mongol 産 arsenosulvanite については $a_0=5.257\pm0.003$ が得られており、Bor 産 “lazarevičite” については $a_0=5.28\pm0.01$ が得られている。これらと比較すると、尾去沢鉱山産のものは Mongol 産のものよりやや大きい傾向はあるが、殆んど同一と云い得る。

前述の脚注に述べたように、この Mongol 産 arsenosulvanite と Bor 産 “lazarevičite” の詳細なデータは入手し得なかったし、ASTM カードなどにもまだ収録されていないので、前出の sulvanite 及び Kafana 産 “lazarevičite” の X 線回折線と尾去沢鉱山産のこの鉱物の回折線の比較を表 3 に示す。

* ヒシメンドウ鉱の回折線は別にノレルコ型 X 線粉末回折装置によって求めたものをそのまゝ用いた。他の鉱物の回折線は ASTM カードによる。

表 2. X-ray powder data for arsenosulvanite
from the Osarizawa mine.

dÅ obs.	I	*	h k l	dÅ calc.**	dÅ obs.	I	h k l	dÅ calc.
5.27	15		100	5.260	1.517	10	222	1.518
4.24	10	T			1.316	30	400	1.315
		S			1.277	5	410, 322	1.276
3.13	40	B						
		E			1.260	5	E T	
3.04	100		111	3.037	1.240	5	411	1.240
2.94	40	T			1.221	5	E T	
2.85	5	E						
2.72	5	T			1.206	40	331	1.207
2.63	20		200	2.630	1.187	5	T	
2.55	10	T			1.176	10	420	1.176
2.47	5	B			1.146	7	421	1.148
2.40	5	T			1.101	10	T	
2.35	5		210	2.352	1.074	50	422	1.074
2.23	7	E			1.041	20	T E	
2.08	5	T			1.011	30	511, 333	1.012
1.986	5	T			0.9797	5	T	
1.936	10	B			0.9741	5	T	
1.911	15	S			0.9554	5	T	
1.858	100		220	1.860	0.9375	5	T	
1.804	30	T			0.9293	20	440	0.9300
1.724	25	E			0.8893	40	531	0.8891
1.656	5	T			0.8670	5	E	
1.630	15	S			0.8316	50	620	0.8316
1.587	80		311	1.586	0.8028	15	533	0.8023
1.540	20	T E						

* I: visual estimate. T=Tennantite S=Sphalerite B=Bornite
E=Enargite

** Calculated on the basis of $a_0=5.260$

Kafana 産のものには“lazarevičite”の回折線とするには疑問な線も見えるが、比較的強い線の配置などは両者ともほぼ同様といえる。なおこのKafana 産の供試料はオウツツ鉱が混在しているもので、その回折線を除い

表 3. Comparative table of arsenosulvanite with
“lazarevičite” and sulvanite.

arsenosulvanite, Osarizawa			“lazarevičite”, Kafana			sulvanite			h k l
dÅ obs.	I	dÅ calc.**	dÅ obs.	I	dÅ calc.**	dÅ obs.	I	dÅ calc.***	
5.27	15	5.260				5.4	100	5.391	100
3.04	100	3.037	3.04	10	3.05	3.12	50	3.112	111
2.63	20	2.630	2.77	1	2.63	2.70	20	2.696	200
2.35	5	2.352				2.40	40	2.411	210
1.858	100	1.860	1.867	10	1.867	1.910	80	1.906	220
			1.820	1	1.760	1.804	30	1.797	300, 221
			1.656	1	1.670				310
1.587	80	1.586	1.593	5	1.592	1.634	40	1.625	311
1.517	10	1.518							222
						1.501	20	1.495	320
1.316	30	1.315	1.317	1	1.320	1.349	30	1.348	400
1.277	5	1.276	1.259	1	1.280	1.308	20	1.308	410, 322
1.240	5	1.240							411, 330
1.206	40	1.207				1.236	20	1.236	331
1.176	10	1.176				1.206	5	1.205	420
1.146	7	1.148				1.177	10	1.176	421
1.074	50	1.074	1.075	3	1.078	1.101	40	1.100	422
1.011	30	1.012				1.037	20	1.037	511, 333
						1.002	20	1.001	520, 432
0.9293	20	0.9300				0.953	20	0.953	440
						0.940	10	0.939	441, 522
0.8893	40	0.8891				0.911	10	0.911	531
0.8316	50	0.8316				0.853	20	0.853	620
						0.843	10	0.842	621, 443
0.8028	15	0.8022							533

* Calculated on the basis of $a_0=5.260$ ** “ ” $a_0=5.28$ *** “ ” $a_0=5.391$

たものに指数付けと計算を施しているが、計算の基礎としての格子定数 $a_0 = 5.28$ は、Bor 産 “lazarevičite” で得られた値をそのまま用いている。

Sulvanite との比較では、尾去沢鉱山産のものの回折線は全体的に高角度の方にずれているほか、回折強度にも相当の相違が認められる。尾去沢鉱山産の回折線には 1.858, 1.587 をはじめ、リュウヒドウ鉱の回折線と重なるものが多いため、それらの回折強度が全般に高められている傾向はあるが、Ramdohr¹⁾ によると、表 3 に示した sulvanite の数値も Mikheev の求めた数値とは著しく異なるという。そうとすれば、この sulvanite の数値自体にも検討の余地があることになる。

なお前述のように光学的異方性が認められるところから、この鉱物の結晶系が等軸以外の晶系に属する疑ももたれるので、表 3 の結果を Bjurström の図表などによって検討してみたが、等軸晶系以外に当てはまるものは見当らなかった。さらに表 3 に示したこの鉱物の回折線のパターンからは、既報の arsenosulvanite や “lazarevičite” についても云われているように、この鉱物のセンアエン鉱型の結晶構造 ($P\bar{4}3m$) を有することが読みとれる。

6. 結果の考察

1. 光学的異方性について

既報の arsenosulvanite 乃至 “lazarevičite” は、これまでの報告は 3 例に過ぎないが、何れも等軸晶系に属して光学的に等方性であると述べられている。これらに反して尾去沢鉱山産 arsenosulvanite は、前述のように X 線粉末回折線の検討によって等軸晶系と決定されるにも拘らず、光学的には弱いながらも明らかに異方性の認められるものが多い。このことは、等軸晶系の鉱物は光学的等方性であるという原則に抵触する。しかし等軸晶系に属していながら部分的な、あるいは弱い光学的異方性を示すものは、ホウエン鉱・センアエン鉱・オウテツ鉱を始めてとして、かなり多く知られているのも事実であって、これらの等軸晶系の鉱物が光学的異方性を示す原因としては、鉱物個々によって異なるが、(1) 結晶成長の過程で生じた内部歪、(2) 他元素の固溶による結晶格子の歪、(3) 結晶方向により硬度に差があることから、研磨の際に顕微鏡的なピットや傷、凹凸が生ずること、(4) 研磨により表面に結晶格子の崩壊した層が生ずること、などが考えられており、例

えばオウテツ鉱の場合は、(2) 及び、または (4) が原因と解釈している人が多いようである。尾去沢鉱山産 arsenosulvanite の光学的異常が、これらの原因のどれを主としているものかは明らかでないが、他元素の固溶による歪は EPMA による定性分析結果から考えられない。同様な “lazarevičite” には異常が認められていないが、あるいは定量分析結果に示された Cu の過剰がその原因となっているかも知れない。何れにしる微弱な光学的異方性の存在のみによって、その鉱物の等軸晶系であることが否定されるものではないが、sulvanite~arsenosulvanite 系列の鉱物については、その結晶系自体を含めてなお検討の余地があるように思われる。

2. 成因について

Arsenosulvanite の生成機構については殆んど知られていない。この点は鉱物としては早くから知られている sulvanite についても同様である。Goldschmidt⁹⁾ は sulvanite を鉱床酸化帯に由来する含バナジン溶液が還元帯で沈澱したものと推定しており、Rankama and Sahama¹⁰⁾ も同様であるが、尾去沢鉱山産 arsenosulvanite はその産状から次生鉱物とは受けとれない。Bor 産 “lazarevičite” も初生鉱物として Tilva Mika 銅鉱床中、(1) オウテツ鉱、(2) リュウヒドウ鉱及びより少量のルソンドウ鉱、(3) オウドウ鉱・ハンドウ鉱・オウテツ鉱・金、(4) ホウキドウ鉱、(5) ドウラン及びより少量のリュウヒドウ鉱・オウテツ鉱・ホウエン鉱、の生成順序のうち (2) と (5) の終期に生じたとされている。Kafana 産 “lazarevičite” も、主としてオウドウ鉱・セキエイ・オウテツ鉱よりなり少量のハクテツ鉱・ヒシメンドウ鉱・シメンドウ鉱・センアエン鉱・ホウエン鉱・テルル鉱物などを伴う鉱脈中、リュウヒドウ鉱及びヒシメンドウ鉱と結合した形で、オウテツ鉱—キドウ鉱—ハンドウ鉱、オウテツ鉱—センアエン鉱、及びオウテツ鉱—リュウヒドウ鉱の鉱物組合せに伴ない、通常ヒシメンドウ鉱に交代されている。またこの “lazarevičite” が盤肌に生じた細脈中にオウテツ鉱と密接に共生しているような特殊な産状から、Afanaseva らはこれを、急激に温度が低下する間も保持された高温生成の準安定変態相（リュウヒドウ鉱やルソンドウ鉱に対する）と考えている。

尾去沢鉱山産 arsenosulvanite は、前述のように同鉱脈の構成鉱物の生成順序としては比較の後期に、ヒシメンドウ鉱を host mineral としてリュウヒドウ鉱やハンドウ鉱と同時的に晶出したと思われるが、そのヒシメンドウ

ウ鉱が Fe 分に乏しい zincian tennantite であることは注目される。すなわち、一連の鉱化期のうちの一時期に、鉱液成分は Fe に乏しく Cu・As に富むものに変化し、主として $(\text{Cu}, \text{Zn})_3\text{AsS}_{3.25}$ ヒシメンドウ鉱（等軸）として晶出するとともに、 Cu_3AsS_4 リュウヒドウ鉱（斜方）と乏しい Fe 分を消費する形で少量の Cu_5FeS_4 ハンドウ鉱（等軸）を伴ない、同時に存在した V が Cu_3AsS_4 の変態相ではない $\text{Cu}_3(\text{As}, \text{V})\text{S}_4$ として生じたものと考えられる。

上述のように V を主成分とする硫化鉱物は世界的にまれで、従ってその鉱物共生や生成機構についても殆んど知られていないが、ある種のリュウゲルマン鉱 $\text{Cu}_3(\text{As}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.2})\text{S}_4$ ¹¹⁾ のように、これを副成分とするものは最近かなり知られてきており、この方面から熱水鉱床中の V の地球化学的挙動が解明される可能性が増してきている。As や Ge との親和性から、少なくとも一部の熱水性鉱床においては、V はその Ge や As と共に Cu と結合して独自の鉱物を形成する傾向があるようである。

また、V はその原子価の上昇につれて S との親和性が増す傾向がみられるという*。Sulvanite や arsenosulvanite の V の原子価は未決定のようであるが、ルソンドウ鉱やリュウヒドウ鉱から類推すると、5 価である可能性が強い。最近火山昇華物中に新鉱物 shcherbinaite V_2O_5 の存在することが報告されており¹²⁾、ある種の火山ガス中に V がかなりの高位原子価状態で存在することは確かである。このように高位原子価の V を含む物質が、S の蒸気圧が高くしかも Cu のような元素も存在する環境下に導入された場合、これらと複硫化物を形成することは充分にあり得ることである。このような作用は少なくとも黒鉱々床のような場合には考慮の対象となり得るし、またそのような観点から、内の岱の黒鉱々石から佐藤・嶋崎・鶴飼によって sulvanite が見出され、今回尾去沢鉱山から arsenosulvanite が見出されたことは、黒鉱々床とその近辺の鉱脉鉱床との成因上の関連を考える上からも興味深いことである。

7. ま と め

尾去沢鉱山田の沢鍾 11 脉に産するヒシメンドウ鉱中に、リュウヒドウ鉱・ハンドウ鉱と共生する arsenosulvanite $\text{Cu}_3(\text{As}, \text{V})\text{S}_4$ が見出された。相

* 国立科学博物館 加藤昭博士よりの私信。

当量の V を含むこの鉍物は、1941 年 Betekhtin により Mongol の鉍床から発見命名されて以来、かつて見出されていなかったものである。

同鉍山産 arsenosulvanite は通常 0.1 mm 以下の微粒として存在し、顕微鏡下の反射色はにぶい帯褐黄色を示し、弱い反射異方性が認められる。琢磨硬度・反射能ともヒシメンドウ鉍と殆んど同一で、標準試薬に対する反応は KCN を一分間作用させた場合淡褐色の銹色を呈するだけである。EPMA による定量分析の結果は平均 $\text{Cu}_{3.10}(\text{As}_{0.65}\text{V}_{0.25})_{0.90}\text{S}_{1.09}$ で示され、Mongol 産のものよりやゝ As: V 比が大きい。デバイ・カメラによる X 線粉末回折線の解析から、当鉍物は等軸晶系に属し、センアエン鉍型の結晶構造を有し、格子定数は $a_0=5.260\pm0.004$ であることが明らかになった。この結果も原記載のもの ($a_0=5.257\pm0.003$) と殆んど同一である。

尾去沢鉍山産の当鉍物は、一連の鉍化作用のやゝ後期に、Fe に乏しく Cu・As に富む鉍液から、ヒシメンドウ鉍・リュウヒドウ鉍・少量のバンドウ鉍と同時に晶出したものと考えられる。

謝辞：本研究の実施にあたり、国立科学博物館加藤昭博士より露語文献の寄贈に与った上、多くの有益を御教示を載いた。産地の現場観察や試料採取に際しては、尾去沢鉍山（株）竹原茂男社長始め幹部御一同、調査係全員の御厚配と御援助を賜わった。EPMA による測定・補正は三菱金属中央研究所内田昭二・吉野弘利の両氏に、X 線回折試験は石橋俊司氏の手を煩わした。ここに改めて上記の方々に対して心からお礼を申し上げる次第である。

(昭和 48 年 2 月 23 日 受理)

文 献

- 1) Ramdohr, P.: The ore minerals and their intergrowths, 566-567. Pergamon Press (1969)
- 2) Palache, C., H. Berman and C. Frondel: Dana's System of Mineralogy. 7th Ed. vol. 2, 384-385. John Wiley & Sons, New York (1946)
- 3) Trojer, F. J.: Refinement of the structure of sulvanite. Am. Mineral., 51, 890-894 (1966)
- 4) 佐藤壮郎・鶴崎吉彦・鶴岡和子：黒鉍鉍石中のバナジン鉍物について（講演要旨）鉍物誌, 10, 133 (1970)
- 5) Betekhtin, A. G.: The new mineral arsenosulvanite. Am. Mineral., 40, 168-169 (1955) (abstract).
Mikheev, V. I.: The structure of arsenosulvanite. Ibid.

- 6) Sclar, C. B. and M. Drovenik: Lazarevićite, a new cubic copper-arsenic sulfide from Bor, Yugoslavia. Bull. Geol. Soc. Am., 71, 1970 (1960) (abstract).
- 7) Afanaseva, E. L., L. N. Vialsov and N. P. Ilin: O pervoi nakhodke lazarevichita v. SSSR. Doklady Akademii nauk SSSR, 202, No. 1, 169-171 (1972).
- 8) Berry, L. G. and R. M. Thompson: X-ray powder data for ore minerals (The Peacock Atlas). Geol. Soc. Amer., Mem. 85 (1962)
- 9) Goldschmidt, V. M.: Geochemistry. 491, Oxford, Clarendon (1954)
- 10) Rankama, K. and Th. G. Sahama: Geochemistry. 595, Chicago, Univ. of Chicago Press (1950)
- 11) Strunz, H.: Mineralogische Tabellen. 5 auf. 117, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1970)
- 12) Borisenko, L. F.: The new mineral shcherbinaite. Zapiski Vses. Mineral. Obshch., 101, 464 (1972)