本邦産リョクエン鉱—ミメット鉱系 鉱物について（第二報）

On the Pyromorphite-Mimetite Series Found in Japan (Rept. 2)

牟田邦彦* (Kunihiko Muta)

1. 前 言

第1報¹⁾では主として産状、形態及びその化学組成について述べた。今回は主としてリョクエン鉱系鉱物**の微量成分と、i) 形態及び色との関係、ii) 初生鉱床の成因との関係、iii) 初生鉱物（とくにホウエン鉱）中の微量成分との比較、等について考察する。

2. 分 光 分 析

(1) 試 料 第1図註に分光分析を行つた試料の産地を鉱床別に列記した。

(2) 分光分析 双眼顕微鏡にて充分選別したものを、さらに鉱物顕微鏡下で不純物を取除き、分光分析の試料とした。分光分析の際の諸条件は次のとおりである。

分光器：島津製 QM 60 型石英分光写真器，補助電極：炭素棒，露出時間：30 秒及び 1 分，乾板：富士プロセス，電流：4.5 A，電圧：100 V，連続弧光法による***。

(3) 分光分析の結果 分光分析によつて，リョクエン鉱系鉱物より検出した成分は，Ag, As, Al, Ba, Bi, Cd, Ca, Cu, Fe, Ti, Tl, Mg, Mn, P, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, V 及び Zn の 21 元素である。これらのうち Si, Al 及び Mg を除いた 15 元素については，酸化鉛，酸化亜鉛及び食塩中に混じて作製した既知濃度標準試料と比較することによつて，Ag, Bi, Sn の定量及びその他の元素の半定量をこゝろみた（第1図）。

* 九州大学工学部採鉱学教室。

** リョクエン鉱系鉱物と記載した場合にはリョクエン鉱—ミメット鉱系鉱物のすべてを意味する。しかしリョクエン鉱と記載した場合にはリョクエン鉱のみを示し、ミメット鉱，含ヒ素リョクエン鉱を含まない。

*** これらの細かいデータは近く発表の予定である。

MINE	Element mineral	Ag	As	Ba	Bi	Ca	Cd	Cu	Fe	Ga	Ge	Mn	P	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	Ti	V	Zn
OKU	pyro. gr.																				
OGO	zincblende																				
YA	galena																				
MITU	pyro. v.																				
SIEN	pyro. v.																				
OSARU	chalcocopyrite																				
ZAWA	zincblende																				
KAMEYA	galena																				
NISHI	pyro. v.																				
SUZU	zincblende																				
YAMA	galena																				
KANNO	cerussite																				
DAKI	pyro. v.																				
CHICHI	zincblende																				
BU	galena																				
NARIAI	pyro. y. gr.																				
SAL	galena																				
KATO	mimetite																				
	chalcocopyrite																				
	zincblende																				
	galena																				
	cerussite																				
	pyro. v.																				

第 1 図 リョクエン鉱系鉱物及び共生鉱物中の含有成分

〔註〕

産 地	鉱 床 の 型
北海道 大玖鉱山	第三紀末の火山岩類に伴う 浅熱水鉱床
石川県 尾小屋鉱山	
静岡県 三倉鉱山	
宮城県 地円鉱山	
秋田県 尾去沢鉱山	
〃 亀山盛鉱山	第三紀カユウ岩類に伴う 中温～高温熱水鉱床
鹿児島県 西錫山鉱山	
大分県 観音滝旧坑	
長崎県 成相深旧坑	
埼玉県 秩父鉱山	
福岡県 河東鉱山	白亜紀カユウ岩類に伴う 中温熱水鉱床

pyro. … リョクエン鉱

y. … 黄色種, gr. … 緑色種, v. … 褐～赤色種

3. 微量成分と色及び形態との関係

(1) リョクエン鉱系鉱物の晶癖と色との関係 本邦産リョクエン鉱系鉱物の色には²⁾, (i) 緑, (ii) 黄 (黄, オレンジ黄, ワックス黄等), (iii) 赤褐～紫褐等の 3 種がある。これらの色の変化と, その晶癖との間には, 第

第 2 図 リョクエン鉱系鉱物の色と晶癖との関係

(x, c 及び a 面を頂点とした場合の 3 面の現出度)

〔註〕 算出方法は例えば x, c を主面とする (m は一応考慮に入れず) 場合, それぞれを 5 とし $a=0$ として上図に記入した。ただし分析を行つた手持のサンプルでは実際にその値を多数の試料について検討したが, その他は文献によつた。

G…緑 色 種
Y…黄 色 種
V…褐, 赤, 紫種
K…含ヒ素リョクエン鉱
M…ミメット鉱

2 図及び第 1 表のような関係がある。すなわち (i) 赤～紫褐色種の大部分がつねに x 面の発達顯著で, かつ m 面の発達も良好な長柱状を示すものが多い (第 3 図)。(ii) 黄～緑色種は c 及び m 面よりなる短柱もしくは長柱状のものに多く, x 面は小さいか, またはこれを欠く。(iii) しかしミメット鉱では多く黄色で, かつ x 面の発達は良好である。

以上のことから, x 面の発達と赤～紫褐色に着色する現象との間には, なんらかの密接な結びつきがあるように思われる。

(2) リョクエン鉱系鉱物の産状と色との関係 第 1 表のように赤褐～紫褐色種のもの, いずれも銅鉱床より, 黄～緑色種は鉛・亜鉛及びヒ素鉱を多産する鉱床より得られる。

黄及び緑色種は, しばしば単一結晶内 (または結晶集合塊) でも

互いに漸移し, ほとんどつねに共生して産する。たとえば河東, 大玖, 西錫山及び秩父等では, いずれも両者は密に共生し, (i) 緑色種は黄色種よりも概して結晶が大きく, (ii) 多産する。(iii) 緑色種は黄色種よりも多少遅く晶出したものが多い。(iv) 一般にリョクエン鉱の晶出最も盛な時期には緑色種を多く生ずる等の傾向がある。ところが赤～紫褐色種は前二者と共生する例少く, 例えば河東鉱山では紫褐色種のみ単独に産する。このことはその生成条件, とくに着色の原因が, 前二者とかなりの違いあることを示すものと思われる。

(3) 微量成分と色との関係 リョクエン鉱系鉱物相互の色と主化学成分

第3図 x 面の発達をみる紫褐色リョクエン鉱 (三倉鉱山産)

第1表 晶癖と色の関係

紫～赤褐色種		黄及び緑色種	
産地	晶癖	産地	晶癖
秋田県大葛鉱山	m, c, x よりなる長柱状, x の大なるものあり	北海道大玖鉱山	m, c . 小さく a, x .
" 尾去沢鉱山	m, c よりなる	秋田県龜山盛鉱山	m, c . 短柱状
" 旭 鉱 山	c, m . 稀に小さく a .	山形県午房野	m, c . "
石川県高見鉱山	" "	岐阜県神岡鉱山	m, c . "
" 尾小屋鉱山	m, c, x, a . 針～長柱状	福岡県河東鉱山	m, c . 短柱～長柱
埼玉県秩父鉱山 大黒鉱床	m, c, x . " "	鹿児島県 西錫山鉱山	m, c . 短柱
宮城県地円鉱山	m, c, x . または m, x の錐形	*埼玉県 秩父鉱山赤岩	m, c . "
石川県鍋戸鉱山	c, m, a, x .	*岐阜県洞戸鉱山	m, c, x . 及び x の錐体(?)
静岡県三倉鉱山	m, c, x . または x の大なる錐形	*大分県観音滝鉱山	c, m , 小さく a .
福岡県河東鉱山	m, c, x .	*宮崎県土呂久鉱山	六方錐及び六方柱, 時に底面(?)を有す
		*長崎県成相隈旧坑	x, m, c . また x の錐体(?)

[註] a (11 $\bar{2}0$), m (10 $\bar{1}0$), c (0001), x (10 $\bar{1}1$)

*ミメット鉱, 他はいずれもリョクエン鉱。

第 2 表 リョクエン鉱系鉱物の色

鉱物名	Pyromorphite $Pb_5(PO_4, AsO_4)_3Cl$	Mimetite $Pb_5(AsO_4, PO_4)_3Cl$	Vanadinite $Pb_5(VO_4)_3Cl$
主 な 色	緑, 黄, 褐 ワックス黄 オレンジ黄 褐赤, 紫褐 灰, 稀に無色	淡黄～黄褐 オレンジ黄 白～無色	オレンジ赤 ルビー赤 帯赤褐, 褐 帯褐黄, 黄 淡 黄

との間には、第2表のようにあまり規則的な関係は見出されない。たゞシミメット鉱は黄、バナヂン鉱は赤、または黄、リョクエン鉱では緑または黄色を示すものがとくに多い³⁾。ゆえにリョクエン鉱とミメット鉱とが混晶をなし、累帯的に外部ほどミメット鉱成分に富む場合、たとえば大分県観音滝旧坑産のものでは、中心部よりも外部ほどやや黄色味を増すものがある*。しかし一方このような変化をみない試料もあるので、緑→黄に至る変化がたゞ単にヒ素の増減にのみ影響されるか否かは問題がある。とくにリョクエン鉱については Leonhard⁴⁾ は緑色種リョクエン鉱に 0.66% As_2O_5 のヒ素を検出したにもかゝらず、黄色種では全くヒ素を含まず、彼は逆に緑色の

呈色の原因にヒ素の影響を暗示している。

Heddle⁵⁾ 及び Bowles⁶⁾ 等は黄色種は緑色種より僅かに鉄の含量の高いことから、黄色種は微量含まれるリン酸鉄**の影響ではないかと考えた。また緑色種にはしばしば微量の銅及びクロムを含むものがあり、これらの影響で緑色を示すのではないかという考えもあつたが、これは Bowles によつて否定された。さらにカルシウムに富むものでは、一般に褐～黄灰色を示すものが多いがこれも確かな傾向とはいえない。

第4図ではリョクエン鉱(含ヒ素リョクエン鉱, ミメット鉱を除く)中の P : Pb

第4図 リョクエン鉱の色と主成分(Pb及びP)との関係

* 別報に詳述する。

** リン酸鉄は淡黄～黄色を示す。

と色との関係を示した。概して緑～黄色種は赤褐～紫褐色種に比べてやゝ Pb に乏しく P に富むものが多い。しかし例外もある。また第一報¹⁾ に示した X 線粉末写真の結果より、色と網面間隔との関連性を検討したが、なんら著しい関係はみられぬ。これらは主成分の僅かな変化が、その色にはほとんど影響を及ぼさぬことを意味するものであろう。

そこで第1図に示した微量成分とその試料の色との関係を考察すれば、まず緑～黄色種は赤褐～紫褐色種に比べて微量成分の種類に富み、とくに Ca, As 及び V のようなその構造の一部を交代して含まれると思われる微量成分の含量高いことが指摘される。また前者は後者よりもほとんどつねに Cu の含量に乏しく(しかし河東鉱山, 西錫山黄色種では 0.0n%), Fe に富む。すなわち赤褐～紫褐色種中には平均 0.0n%* の Cu を含むが、緑～黄色種は 0.0n% もしくはそれ以下で、明らかに銅に少いものが多い。とくに尾小屋, 地円, 尾去沢及び三倉鉱山産のものはいずれも Cu の外には、ごく微量 (0.00n~0.000n% または以下) の Ag, V, Ca 等を含むのみで、ますます

第5図-(a) ホウエン鉱●及びリョク
エン鉱系鉱物○中の Ag 含有量
A 尾小屋, B 尾去沢, C 河東, D 西
錫山, E 観音滝, F 秩父, G 成相沢

Cu と紫褐色種との関係は密になる。この事實は、紫褐色種のつねに共通した特徴ともいえる。

しかし黄または緑色種の間では上述のような共通した規則ある変化を認めず、僅かに黄色種が緑色種よりも Fe に富むものが多い。

こゝで微量成分と色との関係を総括すれば (i) 赤～紫褐色種は一般に Cu に富み、かつつねに含まれる。(ii) 黄及び緑色種の間ではあまり著しい相違はみられぬが、前者がやや Fe に富む場合多く、Hedde 等が述べたリン酸鉄の影響が考えられる。(iii) 一般に黄及び緑色種は紫褐色種に比べて、Ca,

* 分光分析の際、銅の炭素支持棒を使用したため、銅の分析結果は、湿式分析結果より少々高めに検出される傾向がある。

第 5 図-(b) ホウエン鉱●及びリョクエン鉱系鉱物○中の Sn 含有量
A 尾小屋, B 尾去沢, C 河東, D 西錫山, E 観音滝, F 秩父, G 成相採

第 5 図-(c) ホウエン鉱●及びリョクエン鉱系鉱物○中の Bi 含有量
A 尾小屋, B 尾去沢, C 河東, D 西錫山, E 観音滝, F 秩父, G 成相採

V, As 等その他の微量成分の含量に富むが、後者は Cu 以外の成分に乏しい。従つて黄及び緑色となる原因の一つに Ca, V 及び As のように構造の一部を交代して含まれると思われる微量成分の影響が考えられる。(iv) 主成分(Pb, P)の微量な変化は色と関係ない。しかしミメット鉱はいずれも黄色なので、ヒ素が相当含まれた場合には黄色となる傾向がある。

以上の結果から、前述した赤～紫褐色種での α 面発達著しい現象は、リョクエン鉱中の Cu の含量と関係あるように思われる。

4. 初生鉱床の成因とリョクエン鉱系鉱物中の含有成分との関係

第 1 図に示した試料の産地を成因別に分つと、第三紀火山岩類に成因関係ある低温熱水鉱床 (尾小屋, 地円, 三倉, 尾去沢, 亀山盛, 大玖), 第三紀カコウ岩類に伴う中温～高温熱水鉱床 (観音滝, 西錫山, 成相採) 及び接触鉱床 (秩父), 中

第 6 図 鉱床の型とリョクエン
鉱系鉱物中の微量元素との関係
L: 浅熱水鉱床 (火山岩類に
伴う) H: 中温～高温鉱床
(カコウ岩類に伴う)。
黒色部: 0.0n%, 格子部: 0.
0n%, 実線部: 0.00n%, 点
線部: 0.000n%, 白色部: ?
または 0.

生代カコウ岩類に伴う中温熱水鉱床
(河東) 産のものに分たれる。これら
を浅熱水鉱床 (火山岩類に伴う) と中
～高温熱水鉱床 (カコウ岩類に伴う)
とに分つて検討すれば、第 6 図のよう
に、前者では Cu, Ag にとみ、後者で
は As, Bi, V 及び Sn にとむ。とく
に Bi, Sn 及び As は後者で極めて増
加する。第 5 図 a-c にリョクエン鉱
系鉱物中の Ag, Bi 及び Sn 分析値
を示したが、尾小屋及び尾去沢鉱山産
のものは Sn 及び Bi ともに全く含ま
ぬか、または極めて微量 (0.0005 % Bi
以下) に過ぎぬ。しかし西錫山、観音
滝、成相隈及び秩父産のものは、Bi 0.
004～0.0008 %, Sn 0.005～0.0008 %
で、前者より明らかに多い。

一方酸性深成岩類に伴うものでも、
第三紀カコウ岩類と中生代カコウ岩類
に分つて、その各々について検討すれ
ば、その最も著しい特徴として、後者

はつねに Sn に乏しいことが挙げられる。たとえば第 5 図 b のように、中
生代カコウ岩類に伴う河東鉱山産リョクエン鉱は 0.0001% Sn またはそれ以
下で、第三紀カコウ岩類に伴う鉱床産のもの (その多くが 0.001% 内外) に
比べて非常に少い。

以上のような傾向はいずれもホウエン鉱中の微量元素の分布と全く同様
で、この関係は第 5 図 a-c でも良く分る。従つてホウエン鉱中の微量元素
成分が、それを産する鉱床の特徴を良く示す⁸⁾と同様に、リョクエン鉱系鉱物
中の含有成分もその初生鉱床の特徴、すなわち鉱床区や鉱床の成因等を知る
上に重要な手掛りとなる。むしろ後述のように二次的にある種の元素のみが
とくに再濃集することもあるので、かえつて初生鉱物中よりも鉱床の特徴を
明らかに示す場合がある。ゆえにもしも由来不明な洞穴充填鉱床の成因を究

第 7 図 ホウエン鉱中及びリョクエン鉱系鉱物中の微量成分の比較

明する場合や、酸化著しい露頭部の調査を行う際には、とくにこれら二次鉱物中の微量成分を充分検討する必要がある。

5. ホウエン鉱中の微量成分との違い

第 1 図にリョクエン鉱系鉱物の源と密接な成因関係にある共生鉱物の含有成分を示した。これらのうちリョクエン鉱中の含有成分 Cl 及び P を除くと、他はホウエン鉱の含有成分の傾向に近似する。

ホウエン鉱に比べて増加もしくは新しく附加された成分には、As, V, Cu, Cd, Ba, Ca, Sr, P 及び Cl 等があり、逆に減少する成分には、Ag, Bi, Zn, Sb 及び Sn 等がある（第 7 図）。増加を示す場合にはホウエン鉱と密に共生する鉱物の種類に強く支配されることもあるが（センアエン鉱，オウドウ鉱及びリュウヒテツ鉱と共生するため、リョクエン鉱系鉱物中に Zn, Cd, Cu 及び As が多い等）むしろ循環水中の微量溶解元素のうちリョクエン鉱系鉱物の主成分元素とイオン半径やその他のイオンの諸性質を近似するか、ま

第 8 図 リョクエン鉱系鉱物及び共生初生鉱物中の含有成分のイオンポテンシャルによる区分表

〔註〕	×	初生鉱物中よりもリョクエン鉱系鉱物中で減少する成分。		
	*	初生鉱物中よりもリョクエン鉱系鉱物中で増加する成分。		
A	イオンポテンシャル	3 以下	(可溶性陽イオン)	
B	"	3 ~ 12	(水 解 体 元 素)	
C	"	12 以上	(可溶性陰錯イオン)	

たは同型の鉱物を作る元素に限られる。たとえば初生鉱物中に含ヒ素鉱物を見ない場合でも、リョクエン鉱中には As を認めるものが多い。(大玖, 河東, 三倉山等)。また V や Sr 及び Ba 等についても同様なことがいえる。たゞしこの場合でも初生鉱床の特徴はあくまでもたもたれる。すなわち初生鉱床の含有成分(鉱石及び脈石鉱物ともに)のうち, ある成分が敏感に二次鉱物中に再配分, かつ濃集されるので, 二次鉱物中の含有成分のもつ意義は, 地球化学的な地表水による移動集積という立場から, また一方鉱床の特徴を推知する鉱床学的な立場のいずれからも重要である。

リョクエン鉱系鉱物の含有成分を支配する要素の一つにイオンのもつ性質が挙げられるが, イオンポテンシャル⁹⁾に例をとれば第 8 図のような関係がある。図で左上の直線はイオンポテンシャル 3.0 を示し, この線の左側は低いイオンポテンシャルの元素で, これらは風化作用の際には可溶性陽イオンとして地表水中に溶ける。ホウエン鉱にくらべてリョクエン鉱中で増加する元素のうち Cu, Ba, Ca, Sr 等はいずれもこの域に属する。図の右下の直線はイオンポテンシャル 12 を示し, この線の右側のイオンポテンシャルの高い元素も, 前者と同様可溶性陰錯イオンとして地表水中に溶ける。V, As, Cl 及び P 等, いずれもホウエン鉱に比べて増加する成分がこれに属する。前二者の中間に位置するイオンポテンシャル 3~12 のイオンは, 水溶

液からの水酸基と結合し加水分解を起して沈澱し、水酸化物を残留する。リョクエン鉱中で減少する Bi, Tl, Sb, Ti, Ga, Sn, W, Ge 等はいずれもこの域にある。これはハウエン鉱中の Pb が地表水中に可溶性陽イオンとして溶解し、溶液中の P, Cl 等の可溶性陰錯イオンとの反応によつて生じたため、ボーキサイト鉱床⁹⁾のような残留鉱床にみられる元素の集りとは、全く相反した行動を示す。

第5図(a)には同一鉱床より得られたハウエン鉱及びリョクエン鉱中の各々の Ag の含量を示した。Ag のイオンポテンシャルは 0.88 で、3 より小さく、当然可溶性陽イオンに属するにもかかわらず、リョクエン鉱中では極めて減少する。これは Ag と Pb とのイオン半径 ($Pb^{2+}1.32\text{\AA}$, $Ag^{+}1.13\text{\AA}$) の違い（ハウエン鉱中では Ag は Pb を交代して含まれるのではなく、四つの最も近い S イオンからなる四面体の中に Ag イオンは捕獲されてある¹⁰⁾。ゆえに構造が変化すると Ag イオンは入ることができなくなる）や両者の redox potential が異なること等に起因するものと思われる。

6. 結 び

(i) リョクエン鉱のなかで赤褐～紫褐色のものは α 面の発達良好なものが多い。

(ii) リョクエン鉱の色は主として青～緑、黄及び紫褐色の三つに分たれるが、それらの違いは主化学成分 (Pb, P) の変化よりも微量成分、とくに Cu, As, V, Ca 等に関係がある。

(iii) リョクエン鉱系鉱物の含有成分のうち、ハウエン鉱より増加する成分は、いずれもイオンポテンシャル 3 以下もしくは 12 以上の元素に限られる。減少する成分は 3～12 の間の元素である。

(iv) リョクエン鉱系鉱物の微量成分は、それを産する鉱床の初生鉱物（とくにハウエン鉱）の微量成分の傾向と同様であり、鉱床の成因や、鉱床区等鉱床の特徴を知る上に重要である。むしろ時には再濃集作用の結果、かえつて初生鉱物よりもその特徴を明らかにする場合がある。

〔謝辞〕 本研究に際して色々と御指導を賜つた木下亀城教授に厚く御礼申上げる。また貴重な試料をお分ちいただいた岡本要八郎講師及び宮久三千年氏に深く謝意を表する。

文 献

- 1) 石森富太郎, 脇博彦, 牟田邦彦: 鉱物雑, 2, 172 (1955).
- 2) 伊藤貞市, 桜井欽一: 日本鉱物誌 (上巻) (1947).
- 3) C. Palache and C. Frondel: Dana's System of Mineralogy, Vol. 2, 7th ed., 889 (1951).
- 4) L. Leonhard: N. Jahrbuch für Min. und Geol., 449 (1869).
- 5) H. Heddle: Min. Mag., 5, 21 (1882).
- 6) O. Bowles: Am. Jour. Sci., 178, 40 (1909).
- 7) 牟田邦彦: 日本鉱業大会, 福岡総会 (1952).
 " " : 日本地質学会京都総会講演 (1956).
- 8) K. Rankama and Th. G. Sahama: Geochemistry (Univ. Chicago), 236 (1949).
- 9) M. Gordon and K. J. Murata: Econ. Geol., 47, 169 (1952).
- 10) V. M. Goldschmidt: Geochemistry (Univ. Oxford), 398 (1954).

(1956 年 6 月 8 日受理)

岩手県上根市産アラレ石

岩手県宮古市千徳町上根市ではカコウセンリョク岩の接触を受けたクカイ岩を採掘しており, ここよりコトウ石, ルドウィヒ石, ザイベリ石, ワーウィク石, コンドロ石, トウキ石, クドカンラン石, キンウンモ, ケイカイ石, スピネルその他種類の鉱物を産し, 学術上興味深い。この地のコトウ石大理石のわれ目に無色透明の細柱状結晶をなしてアラレ石が産する。結晶の長さは 1 cm ぐらいで菊の花に似た放射状の集合をなし球状を呈さない。塩酸でたやすく発泡することによつて外観類似するザイベリ石と識別することが出来, さらに延長方向が負であることによつてアラレ石と決定した。アラレ石がセツカイ岩またはクカイ岩のわれ目に産する例はきわめて稀であり, 本邦においてはまだ知られていない。(加藤 昭)