論文報告

硫化鉱物の微量成分について*

——とくに東北日本内帯鉱床区の鉱床について——

高 橋 清**

Geochemical Study on Minor Elements in Sulfide Minerals

—Sulfide minerals from Inner Northeast Province of Japan—

Kiyoshi TAKAHASHI

Quantitative spectrochemical analyses have been carried out in this study on common ore minerals such as sphalerite, chalcopyrite, pyrite, and galena collected from many mines in the Inner Northeast Japan. They were separated purified to study geochemical behaviors of minor elements in these minerals and their relation with ore deposits.

Many arguments have been raised as to what extent the contents of minor elements in these sulfide minerals from ore deposits were controlled by the conditions of formation of deposits.

366 sphalerites, 579 chalcopyrites, 432 pyrites and 146 galenas were analysed. The result was examined statistically to show the characteristics of minor elements distributing in sulfide minerals.

The distribution of minor elements in sulfide minerals in the ore deposits in the province is statistically characterized by extremely low contents of Ni, Co, high content of Bi, and show different distributions according to either massive (Kuroko and Kuroko type stockwork deposit) or vein type deposits.

Generally speaking, in xenothermal veins such as Ashio and Ōizumi mines, Bi, In, Sn and Co show high contents, in epithermal veins the contents of these elements decrease, and in massive deposits they show extremely low contents. As, Sb, Ge, Ga, Tl, Ag and Mo which are rarely detected in vein deposits are, however, concentrated in massive deposits, especially in Kuroko deposits. This fact is considered to suggest a peculiarity of the forming condition of the Kuroko deposits. The origin of minor elements in massive deposits (Kuroko), is discussed.

These conclusions clearly show that the distribution of minor elements in sulfide minerals has a close connection with the condition of ore formation.

1. 緒 言

硫化鉱物の微量成分の研究あるいは分析は、19世紀末より資源的な立場から行なわれており、インジウム(In)、ガリウム(Ga)、タリウム(Tl)の元素が閃亜鉛鉱あるいは亜鉛鉱石の分光分析により発見され、現在に至るまで閃亜鉛鉱はこれらの元素やゲルマニウム(Ge)、カドミウム(Cd)の市場への主要供給源となつている。閃亜鉛鉱について方鉛鉱・黄鉄鉱の研究も多く、とくに方鉛鉱は銀(Ag)、蒼鉛(Bi)の資源として多くの分析研究がある。黄銅鉱については分析結果も著しく少なくこれについての研究もほとんどない。1920年以後、硫化鉱物の微量成分の分析結果を鉱床の成因と結びつけようとする試みが少なくなく、とくに閃亜鉛鉱についての研究が多い。またFeS-ZnS系などのような固溶体関係の状態図の解明も次第に多くなつた。地質調査所では、数年来資源的な立場および鉱床との関連性を明らかにする目的で、わが国の多くの金属鉱床について鉱石の研究と併せて硫

化鉱物の微量成分の分析を行なつてきた。本報告ではいわゆる“グリーンタフ”地域とくに東北日本内帯鉱床区に数多く分布する熱水性鉱床の硫化鉱物の微量成分の挙動について述べ、これらの微量成分が鉱床の形態により規則的に変化し、鉱床の生成と密接な関連性を示すことを明らかにし、とくに黒鉱鉱床の特殊性を指摘した。

2. 硫化鉱物の微量成分の分布

東北日本内帯に数多く分布している各種の鉱床より採取・収集した鉱石試料から硫化鉱物を分離し分光分析法に微量成分の分析^{a)}を行なつた各鉱物について、閃亜鉛鉱・黄銅鉱・黄鉄鉱・方鉛鉱の順でその微量成分含量を統計した。この結果を Fleischer (1955)²⁾ により総括された結果と比較することにより、東北日本内帯鉱床区における微量成分分布の特徴を明らかにし、次いでこの鉱床区の鉱床を形態により塊状鉱床と脈状鉱床とに分類して、これらの鉱床での各硫化鉱物の微量成分の分布・

* 昭和36年10月28日受理 昭和36年10月14日 本会秋季大会分科研究会において講演

** 工業技術院地質調査所

a) 鉱物の分離法・分析法については、高橋清・砂川一郎・大津秀夫：青森県尾太鉱山の硫化鉱物の微量成分について、地調報告 No. 189 (1961)¹⁾ に詳細に記述したので、ここでは詳述しない。

挙動を多くの分析結果を統計し検討した。取扱った分析試料は、閃亜鉛鉱 366, 黄銅鉱 579, 黄鉄鉱 432, 方鉛鉱 146 で、分析元素は As・Sb・Bi・Ge・Ga・In・Sn・Ni・Co・Tl・Mo・Ag・Mn・Cd・V・Cr・W の17元素で、閃亜鉛鉱については、鉄(Fe)の分析を行なった b) 。このうち V・Cr は硫化鉱物中には検出されず、W がこれに次いでいる。

第1図にこの鉱床区における主要鉱床分布図を示す。取扱った鉱床はこれらを含め 178 鉱床に及んでいる。

2.1 Fleischer の総括結果との比較

当鉱床区の各硫化鉱物の微量成分含量の統計結果を Fleischer の総括結果と比較した(第2, 3, 4, 5図)。

(1) 閃亜鉛鉱は第2図で示されるように、2, 3 の元素を除いてはその分布に大差はない。すなわち、当鉱床区の閃亜鉛鉱中には Ni および Tl は全く検出されず、また Bi の頻度分布が高い。Mo については Fleischer の結果では分析例が乏しいために比較できなかった。

(2) 黄銅鉱についての分析例はこれまで著しく少ない。Fleischer の結果でもまとめられている元素は、In・Sn・Ni・Co・Ag・Mn のみであり、分析個数も約30で当鉱床区の黄銅鉱と比較して著しく少ない。第3図で明らかに指摘されることは、当鉱床区では Ni・Co の頻度分布が極めて低く、In・Sn の分布がやや低含量部に偏っていることである。

第1図 東北日本内帯鉱床区主要鉱床分布図

b) Se・Te については、適当な短波長域に特性を示す写真乾板が入手できなかったため分析を行なわなかった。

第2図 閃亜鉛鉱の微量成分頻度分布図

第3図 黄銅鉱の微量成分頻度分布図

第4図 黄鉄鉱の微量成分頻度分布図

(3) 黄鉄鉱は第4図で示されるように当鉱床区では黄銅鉱と同様に、Ni・Coがきわめて低含量で、またBiの頻度分布はやや高含量部に偏っている。

(4) 方鉛鉱の微量成分は、上述の三硫化鉱物と全く異なり、Ag・Sb・Biを主とし、As・Sn・Tlがこれに次いでいる。当鉱床区の方鉛鉱は、Ag・Sb含量がやや低くBi含量が高い。

これらの結果から当鉱床区の硫化鉱物の微量成分分布の特徴として、各硫化鉱物を通じてNiおよびCo含量が著しく低く、Biの頻度分布が高く、さらにMoが各鉱物に相当量含まれていることが指摘される。

2.2 鉱床の形態による差異

当鉱床区の鉱床をその形態により、塊状鉱床と鉱脈鉱床とに分類し、塊状鉱床はさらに黒鉄鉱床と黒鉄式網状鉱床に、鉱脈鉱床では形態による分類とはならないが浅所高温の条件下で生成したと考えられている xenothermal 型鉱床(c3)とその他の鉱脈鉱床とに分けた。このような鉱床の分類に従って、これらの鉱床での各硫化鉱物の微量成分の分布・挙動を検討した。

(1) 閃亜鉛鉱 第6図は閃亜鉛鉱の微量成分の鉱床の形態別頻度分布図である。図より明らかなように、鉱脈鉱床とくに xenothermal 型鉱床(足尾・尾太・太良・立又・明又・日正・大泉など)の閃亜鉛鉱では、Fe・Mn・Co・As・Bi・In・Sn 含量は他の型の鉱

第5図 方鉛鉱の微量成分頻度分布図

床に比較して高く、逆に Sb・Ge・Tl・Mo などの元素は著しく低含量である。その他の鉱脈鉱床では xenothermal 型鉱床で濃縮している元素の含量は減少し、塊状鉱床ではほとんど含まれていない。ただし As のみは塊状鉱床でふたたび濃縮している。鉱脈鉱床の閃亜鉛鉱でほとんど含まれていない Sb・Ge・Ga・Mo は、塊状鉱床で著しく濃縮している。Stoiber (1940)⁴⁾ が Mississippi Valley の低温生成鉛・亜鉛鉱床の閃亜鉛鉱中に Ge・Ga が濃縮していることを明らかにして

- c) Buddington³⁾ の熱水性鉱床の分類による “xenothermal deposit” である。本報告では xenothermal 型鉱床は、鉱床中に高温生成鉱物（輝砷鉛鉱・磁硫鉄鉱・黄錫鉱・磁鉄鉱等）が発見され、鉱石組織として鉱石鉱物に高温型構造がみだされた鉱床をいい、その他の鉱脈鉱床とは、これらの特徴を示さない鉱床をいつた。しかし、これらの中には鉱石研究の結果、xenothermal 型鉱床にはいる鉱床発見の可能性もある。

第6図 鉱床の分類別、閃亜鉛鉱の微量成分頻度分布図（東北日本内帯鉱床区）

以来、低温生成の閃亜鉛鉱が鉱液から分別沈殿するさいに Ge・Ga は低温で閃亜鉛鉱に分配されると考えられて

きた。しかし、これらの鉱床の成因が再検討され、熱水源か同生源かの問題が起つてきている⁵⁾ので、低温生成の閃亜鉛鉱中にGe・Gaが濃縮すると考えることには疑問が残る。この点とは離れて当鉱床区の塊状鉱床の閃亜鉛鉱にAs・Sb・Ge・Ga・Moなどの元素が濃縮している事実は注目すべきである。

(2) 黄銅鉱 第7図で示されるように、黄銅鉱の微量成分の分布は閃亜鉛鉱の場合とほぼ同じである。しかし微量成分含量はBi・Asを除いて閃亜鉛鉱中よりも低い。鉱脈鉱床の中で銅-緑泥石脈の鉱床ではBi含量の高い黄銅鉱を産する例が多く、蒼鉛鉱物の共生も見出されている。宮田又・小真木・和賀地域の銅鉱床、八総・富井などの鉱床がこの例である。

(3) 黄鉄鉱 一般に黄鉄鉱中にはNiおよびCoが特徴的に濃縮し、Ni/Co比からその生成条件を推定する試みが多くなされているが、当鉱床区の黄鉄鉱ではどの形態の鉱床にもNi・Coが特徴的に低含量である。第8図に示されるように鉱脈鉱床とくに xenothermal 型鉱床では、Bi・In・Sn・Co含量が高くその他の鉱脈鉱床ではこれらの元素は漸減し微量成分に乏しくなっている。塊状鉱床の黄鉄鉱は鉱脈鉱床が濃縮している元素はさらに乏しくなるが、閃亜鉛鉱・黄銅鉱の場合と同様に、As・Sb・Mo・Tlの濃縮がみられる。Tlが高含量を示すのは、低温で膠状沈殿生成したコロフォーム組織を示す黄鉄鉱が大部分を占め、AsもしくはAs・Sb含量が同時に高含量を示すので、Tl・AsあるいはTl・As・Sbの硫酸鉱物が共生している可能性がある^{d)}。この例として多くの黒鉱鉱床、土畑白土、湯ノ原等が挙げられる。

(4) 方鉛鉱 鉱床の形態による差異は他の三鉱物ほど明確ではないが、xenothermal型鉱床の方鉛鉱ではAg・SbおよびSn含量が高く、その他の鉱脈鉱床ではこれらの元素は減少してくる。塊状鉱床ではさらに減少するがSb含量がふたたび高くなり、Moの検出頻度が大きい(第9図)^{e)}。

d) 顕微鏡的観察、粉末X線回折の結果でも未だ確認できなかった。

e) 第9図花崗岩中の鉱床としては本朝日、鳥原(山形県)、大石嶽(秋田県)等が挙げられ、いずれもSn、Ag、Sb含量が高い。これらの鉱床の生成時期が新第三紀の鉱化作用によるものかどうか疑義があるので、ここでは詳述を避けた。

第7図 鉱床の分類別、黄銅鉱の微量成分頻度分布図
(東北日本内帯鉱床区)

方鉛鉱のBi含量は鉱床の形態とは規則的な関係は認められず、地域的特徴を示しているのかもしれない。Bi 高含量を示す方鉛鉱を産する鉱床の例としては、鉛山・旭台・松葉・八総赤倉等が挙げられる。

これらの統計的結果を模式的に第10図に示した。すなわち、xenothermal 型鉱床では、In・Sn・Bi・Coが濃縮し、その他の鉱脈鉱床ではこれらの元素は次第に減少する。ところが塊状鉱床とくに黒鉱鉱床ではAs・Sb・Ge・Ga・Mo・Tl 等の元素が特徴的に濃縮し、鉱脈鉱床で特徴的な元素はほとんど認められず、当鉱床区の黒鉱鉱床の特殊性を示唆している

2.3 各硫化鉱物への元素の分配

各硫化鉱物が鉱液の物理的・化学的条件の変化により分別沈殿するさいに、それぞれの鉱物の結晶化学的特性に従い、また沈殿時の条件のちがいに従って、微量成分元素は最も入り易い鉱物に入ると考えられている。Goldschmidt により総括されているように、鉱物あるいは化合物の主成分元素の原子価、イオン半径と類似している元素は、その鉱物あるいは化合物中に主成分元素を置換して入ることはよく知られている。閃亜鉛鉱のFe・Co・Cdなど、黄鉄鉱のNi・Coなどがこの良い例である。また閃亜鉛鉱・黄銅鉱などのように結合形式が四面体ダイヤモンド型(tetrahedral bonding)の鉱物ではその主成分元素との共有結合半径の類似により、その鉱物中に微量成分元素が入り得ることはPauling (1940)⁷⁾により示唆された。各元素の原子価、イオン半径および共有結合半径を第1表に示す。

共有結合半径はPauling (1940)、イオン半径はAhrens (1952)⁸⁾によった。第11図は当鉱床区の各硫化鉱物への元素の分配の度合いを明らかにするために横軸に検出頻度を取り図示したものである。この図から閃亜鉛鉱には、Ge・Ga・In・Sn・Cd・Fe

第8図 鉱床の分類別、黄鉄鉱の微量成分頻度分布図
(東北日本内帯鉱床区)

第9図 鉄床の分類別，方鉛鉄の微量成分頻度分布図
(東北日本内帯鉄床区)

第10図 鉄床の分類別，鉄石鉄物の微量成分変化模式図
(鉄石鉄物は主として閃亜鉛鉄，黄銅鉄)

・Coが入り易く，黄銅鉄はMoが他の鉄物に比べて最も分配されやすい外は，他の元素の濃縮は顕著ではない。黄鉄鉄は一般にはNi・Co含量が高い特徴があるが，第11図で明らかなように当鉄床区の黄鉄鉄にはAs以外の他の元素の分配は顕著ではない。方鉛鉄はAg・Sb・Biが最も分配されやすく，Sn・Tlがこれに次いでいる。このように各硫化鉄物への元素の分配は，特徴的であるが，同じ鉄物でもその生成条件のちがひにより分配の度合いも異なってくる。

これらの硫化鉄物の統計的な考察から，その微量成分の分布が鉄床の生成条件と密接な関係をもつことが推論される。

2.4 新庄—玉造鉄化帯の鉄床の例

当鉄床区の鉄化帯の一つである新庄—玉造鉄化帯^{f)}の多くの鉄床の硫化

第1表 各元素のイオン半径および共有結合半径

[Ahrens (1952) and Pauling (1940)].

元 素	イオン半径 (Å)		共有結合半径 (Å)
	原子価	半 径	
As	3	0.58	1.21
	5	0.46	—
Bi	3	0.96	1.46
Cd	2	0.97	1.48
Co	1	0.72	1.32
Cu	1	0.96	1.35
	2	0.72	—
Ga	3	0.62	1.26
Ge	2	0.73	1.22
	4	0.53	—
Fe	2	0.74	1.23
	3	0.64	—
In	3	0.81	1.44
Hg	2	1.10	1.48
Mn	2	0.80	—
Mo	4	0.70	1.38
	6	0.62	—
Ni	2	0.69	1.39
Pb	2	1.20	1.46
S	-2	1.84	1.04
Se	-2	1.98	1.17
Sb	3	0.76	1.41
Sn	2	0.93	1.42
	4	0.71	1.40
Ag	1	1.26	1.53
Te	-2	2.21	1.37
Tl	1	1.47	1.47
W	3	0.95	1.47
Zn	6	0.62	1.44
	2	0.74	1.31

鉄物の微量成分の分布の例を挙げ，当鉄床区全般の結果と比較してみた。第12図はこの鉄化帯の鉄床分布図を示す。この鉄化帯では福舟・萩野などの黒鉄石膏鉄床を除いては，いずれも鉄脈鉄床で，西辺に位置する日正鉄山は xenothermal 型鉄床の特徴を示している。また大堀鉄山は第三紀石灰質岩を交代した特殊な形態を示す層状銅—鉛—亜鉛鉄床である。鉄脈鉄床は銅—緑泥石脈，銅—鉛—亜鉛脈，鉛—亜鉛脈に分け，各鉄物ごとに微量成分含量を平均し図示したのが第13図A・B・C・Dである。

取扱った試料は閃亜鉛鉄22鉄床59試料，黄銅鉄35鉄床73試料，黄鉄鉄22鉄床41試料，方鉛鉄7鉄床17試料である。第13図Aで明らかなように，閃亜鉛鉄の微量成分

第11図 各鉄石鉄物への元素の分配 (東北日本内帯鉄床区)

f) 第12図に示す鉄床群の分布している地域を新庄—玉造鉄化帯と仮称している。

は鉱床の形態に従って規則的に変化している。すなわち、xenothermal型鉱床から黒鉱鉱床に向って漸減している微量成分としては、Bi・In・Sn・Cd・Feが挙げられ、CoおよびMnもほぼ同様の傾向を示すが、この鉱化帯ではxenothermal型鉱床で低含量である。逆に黒鉱鉱床で高含量を示す元素としては、Sb・Ge・Ga・Ag・Moの5元素が挙げられる。これらの結果はさきに述べた鉱床区全般についての統計的結果とよい一致を示している。これら閃亜鉛鉱の微量成分相互の関係を明らかにするためにFe-Mn, In-Ga, In-Snの関係を第14図に示した。

新庄一玉造鉱化帯の種々の鉱床の閃亜鉛鉱の微量成分含量および分布は、統計的結果とよい一致を示し、

第12図 新庄一玉造鉱化帯鉱床分布図

As は平均 20ppm 以下, Ni, Tl は検出されない。Fe, Cd を除いて対数目盛であらわす。

第13図A 新庄一玉造鉱化帯, 閃亜鉛鉱の微量成分の挙動 (単位: ppm ただし Fe, Cd は%であらわす)

Sb, Ni, Co は検出されない。いずれも対数目盛であらわす。

第13図B 新庄一玉造鉱化帯, 黄銅鉱の微量成分の挙動 (単位: ppm)

Sb, Ge, Ga, Ni, Tl は検出されない。

第13図C 新庄一玉造鉱化帯, 黄鉄鉱の微量成分の挙動 (単位: ppm)

Ge, Ga, In, Co, Mn は検出されず, Tl は鉱脈鉱床で平均 3ppm, ゼノサマル鉱床で平均 0.5ppm である。いずれも対数目盛であらわす。

第13図D 新庄一玉造鉱化帯, 方鉛鉱の微量成分の挙動

第14図A 閃亜鉛鉱中の Fe, Mn 含量の関係 (新庄—玉造鉱化帯)

第14図B 閃亜鉛鉱中の In, Ga 含量の関係 (新庄—玉造鉱化帯)

第14図C 閃亜鉛鉱中の In, Sn 含量の関係 (新庄—玉造鉱化帯)

鉄脈鉱床をさらに分類した結果は、銅—緑泥石脈ではFe・Bi・In・Sn 含量が高く、銅—鉛—亜鉛脈、鉛—亜鉛脈ではこれらの元素は漸減し、微量成分含量は乏しくなっている。黄銅鉱・黄鉄鉱・方鉛鉱の場合も、第12図B・C・Dで示されるように鉱床の形態と密接な関係を示している。

3. 結果の考察

東北日本内帯鉄床区全般について、鉄石中の各硫化鉄物の微量成分含量を統計し鉄床の形態により微量成分の分布に著しい差異のあることを見出した。すなわち、鉄脈鉄床ではIn・Sn・Co・Biが濃縮し(とくに xenothermal 型鉄床で著しい)、黒鉄および黒鉄式網状鉄床ではAs・Sb・Ge・Ga・Mo・Tlなどの元素が濃縮している(第10図参照)。

また形態を異にする個々の鉄床についての検討結果もほぼ同様の結果を示した^{h)}。

鉄脈鉄床における各硫化鉄物へのIn・Sn・Bi等の元素の濃縮は、鉄床の生成環境・地質的条件等を考慮に入れることにより、鉄液よりの硫化鉄物の分別沈殿に伴う元素の分別分配という現象で説明することができるが、黒鉄および黒鉄式網状鉄床におけるSb・Geなどの元素の濃縮については、元素の分別分配の現象のみからは十分な説明はできない。それゆえ問題の焦点を黒鉄および黒鉄式網状鉄床における元素の濃縮する機構にしばり、鉄脈鉄床については簡単に触れるにとどめた。

一般に当鉄床区の多くの鉄床は浅岩漿系(火山底型)鉄床ⁱ⁾であり、鉄脈鉄床は新第三紀中新世の下位あるいは中位の地層、すなわち門前・赤島階あるいは台島・西黒沢階の層準の地層の裂罅を充填する鉄床であるが、黒鉄鉄床はその上位の主として女川階相当層準の地層中に胚胎しており、この地質的環境の差異も、鉄脈鉄床と塊状鉄床の硫化鉄物の微量成分分布の著しい差異を解決する一つの鍵となろう。

3.1 鉄脈鉄床

当鉄床区の鉄脈鉄床では、xenothermal型鉄床のように高温の条件で生成したと考えられる鉄床で濃縮しているBi・In・Sn・Coなどの元素は、鉄液の物理的・化学的条件の変化に伴って分別沈殿する硫化鉄物中に分別され、次第に鉄液中でのこれらの元素の濃度は減少し、その他の鉄脈鉄床ではその含量は低くなってくる。しかも鉄床の相対的深度により、銅—緑泥石脈、銅—鉛—亜鉛脈、

g) Mn 高含量を示す閃亜鉛鉱は主として鉄化帯西部の鉄脈鉄床で産し、あるいは基盤岩類の地質環境と関係があるのかも知れない。

h) xenothermal 型鉄床: 足尾・尾太・大泉・立又。鉄脈鉄床: 八穂・尾去沢・西村山鉄床群・細倉等。黒鉄式網状鉄床: 土畑鉄山周辺の銅鉄床群等。黒鉄鉄床: 加納・花岡・上北など。

i) Schneiderhöhn の“Subvulkanische Lagerstätten”

鉛—亜鉛脈の順でこれらの元素含量は減り、黒鉱鉱床では一部の例外はあるが、これらの元素は著しく低含量となることが明らかとなった。

当鉱床区の xenothermal 型鉱床の場合、Bi・In・Sn などの元素は尾尾の場合は普遍的に分布するが、尾太・大泉の場合にみられるように、鉱床の一部あるいは初期の鉱化作用で生成した脈のみが、鉱物の高温—低温共生を示している時には、硫化鉱物の微量成分含量もこれに伴って変化し、高温の条件で生成したと考えられる鉱体あるいは脈では Bi・In・Sn などの元素の含量が高いが、そうでない部分では低含量を示している。

3.2 黒鉱および黒鉱式網状鉱床

当鉱床区の塊状鉱床とくに黒鉱鉱床の成因については中島謙造が19世紀末に見解を発表して以来、同生説、後生説入りまじり長く論争が行なわれていた。木下亀城(1944)⁹⁾は黒鉱鉱床がアルカリ性熱水性溶液による交代作用により生成したと結論し、明治以来の論争に一応の終止符をうった。ところが堀越勲、林宗一(1960, 1961)^{10), 11), 12)}は秋田県花岡および小坂の層状黒鉱鉱床の研究により、海底火山活動に伴う沈殿鉱床説をとえふたたび同生説を復活した。このような黒鉱鉱床の成因説のいずれも、その鉱床生成時の環境として地表(海底)近くでの鉱床生成を考えている。すなわち、同生説では大部分の鉱床が中新世女川階相当層準の地層堆積時の海底噴気による原物質の供給を考え、後生説では堆積後これらの岩石を cap rock として熱水性溶液より原物質の交代沈殿を考えている。これらの結果を総合し、またこれらの鉱床に濃縮する元素群の化学的性質の類似性を検討して、これらの元素の濃縮の機構を考察した。

(1) 鉱液以外から供給されたとする場合

この場合は当然地層堆積時の生成を考えている。多くの黒鉱鉱床を胚胎している女川階相当層準の地層の多くは泥質岩であつたと考えられるので、As・Mo・Tl・Ge などの元素濃縮の可能性は強い。しかしこの泥質岩についての地球化学的データがほとんどないので十分な検討はできない。

(2) 鉱液より供給されたとする場合

地下より上昇する鉱液の受ける圧力は、主として岩圧に支配されるが、ごく地表近くでは静水圧に近い圧力の支配にかわる。この場合鉱液の揮発性成分は気相に、不揮発性成分は液相に分配され、液相からの鉱石鉱物の沈殿が起る。揮発性成分としては、CO₂、H₂S、SO₂などのほかに低沸点ハロゲン化物が考えられる。黒鉱鉱床を胚胎し、またはその cap rock 的位置を占めている泥質岩が不透性の場合が多いことは多くの研究者が挙げているが、その場合ある条件では液相から沈殿した鉱石鉱物とともに気相部に分配された元素群がその鉱石鉱物中に分

配されるか、それぞれの硫化鉱物あるいは硫酸鉱物として同時に沈殿する。このような現象で気相部に分配されふたたび鉱石鉱物とともに沈殿生成したのが黒鉱であろう。第2表は各元素のハロゲン化物の標準状態における沸点を挙げた¹³⁾。黒鉱鉱床に濃縮している元素はいずれも低沸点のハロゲン化物をつくることはこの表から明らかである。このような見方から、As・Sb・Ge・Ga・Mo・Tl のほかに、測定は行なわなかつたが Hg・Se・Te の濃縮が考えられる。W も低沸点ハロゲン化物をつくるが、W が親和性の強いために硫化鉱物中には検出されないものと考えられる¹⁴⁾。

3.3 黒鉱鉱床相互の比較

この鉱床区全般について黒鉱鉱床の硫化鉱物の微量成分含量を比較することは、それぞれの黒鉱鉱床生成時の条件を推定する一手段として意味がある。既に述べたように黒鉱鉱床が、地下より上昇した鉱液が地表近くで外的環境の変化により液相と気相とに分離し、ふたたび沈殿生成したものとするれば、鉱液の温度・圧力・含まれている元素の濃度などの初条件の差によって、鉱石の構成成分も当然異なってくるであろう。この点を推論するために各硫化鉱物の微量成分含量とハロゲン化物の沸点との関係を各鉱床別に例として閃亜鉛鉱を選び図示した(第15図)。

黒鉱鉱床では鉱脈鉱床にくらべて、低沸点ハロゲン化物をつくる元素の濃縮は明らかに認められるが、In・Sn・Bi などの鉱物の沈殿に伴って分配されたと考えられる元素は一般に低含量である。ところが第15図で示されるように下北半島の黒鉱鉱床群上北上ノ沢鉱床では低沸点

第2表 ハロゲン化物の沸点 (1 atm.)

化 合 物	沸 (°C)	点	化 合 物	沸 (°C)	点
HF	19.4		GaCl ₃	217	
HCl	-85.0		InCl ₃ *	appro 600	
ScF ₃	100		TlF	300	
ScF ₅	-39		TlCl	80.6	
ScCl ₃	288		CdCl ₂	970	
TeF ₆	-35.5		HgF ₂	650	
TeCl ₄	324		HgCl	383.7	
TeCl ₂	414		HgCl ₂	304	
AsF ₃	63.7		CuCl	1,366	
AsF ₅	-53		CuCl ₂	993	
AsCl ₃	122		AgNO ₃ **	444	
AsCl ₅	221		MnCl ₂	1,190	
SbF ₃	149.5		CoCl ₂	1,049	
SbCl ₃	220.2		ZnCl ₂	732	
SbCl ₅	92		NiCl ₂	973	
BiCl ₃	447		MoF ₆	35	
SiF ₄	-65		MoCl ₅	268	
SiCl ₄	57.57		WF ₆	19.5	
GeCl ₄	86.5		WCl ₅	275.6	
SnF ₄	705		AlCl ₃	182.7	
SnCl ₂	623		MgCl ₂	1,412	
SnCl ₄	114.1		CaCl ₂	1,600	
PbF ₂	1,290		NaCl	1,413	
PbCl ₂	950		KCl	1,416	

* Glasstone の data による。

** AgCl の data がないので AgNO₃ を用いた。

j) 西村山鉱化帯、高旭・見立の最末期の Q-Hematite-Py 鉱化作用で生成した赤鉄鉱に 500~1,000ppm の W が検出されている。現在、共生の可能性のある W 鉱物を固定中である。

第15図 黒鉱鉱床相互間の比較図(閃亜鉛鉱)

ハロゲン化物をつくる元素の濃縮の度合も高く、またIn・Sn含量も xenothermal 型鉱のそれに近い。これは鉱液が比較的高温で上昇してきたために、通過過程で完全には分別分配し得なかつた In・Sn・Bi 等の元素が鉱液中に残り、また鉱液の高温は圧力変化に伴う液相・気相の分離のさいに気相部に濃縮する元素のハロゲン化物・ $H_2O \cdot SO_2 \cdot H_2S \cdot CO_2$ などの濃縮の度合が大きくなり、これらが沈殿共生するさいには鉱石および硫化鉱物中の微量成分は、In・Sn・Bi などの元素と、As・Sb・Ge・Ga・Mo・Tl などの元素とが同時に高含量を示すことになる。須藤俊男(1957)¹⁴⁾らは黒鉄鉱床の母岩の変質に伴う粘土鉱物の研究の結果、パイロフィライト、葉蠟石などの高温変質鉱物を確かめ、これらの鉱床は高温生成の黒鉄鉱床であると述べ、微量成分の分布の結果とよく一致している。このように各黒鉄鉱床相互間でも、その生成の初条件のちがいにより硫化鉱物に含まれる微量成分含量も異なってくるのであろう。

黒鉄鉱床の鉱石、あるいは硫化鉱物に濃縮する微量成分元素の分布と類似の分布を示すのは、層状含銅硫化鉄鉱床であるが、これについては別に発表する予定である k)。

4. 結 言

いわゆる“グリーンタフ”地域とくに東北日本内帯鉄床区に数多く分布する熱水性鉄床の硫化鉱物の微量成分について検討した。

k) 黒鉄鉱床にくらべて、Ni, Co 含量が高いのが大きな相違点である。

(1) 各硫化鉱物中には Ni・Co 含量が著しく低く、また In・Sn・Bi が比較的高い分布を示す。

(2) 鉄床の形態別には、黒鉄および黒鉄式網状鉄床と鉄脈鉄床とは硫化鉱物中の微量成分の分布が著しく異なる。すなわち黒鉄および黒鉄式網状鉄床では As・Sb・Ge・Ga・Mo・Tl などの濃縮がみられ、鉄脈鉄床では、In・Sn・Bi・Co などの元素で特徴づけられる。

(3) これらの統計的結果と、新庄一王造鉄化帯と比較した結果は良い一致をみた。

(4) 黒鉄鉱床生成時の地質的環境、濃縮している元素の化学的性質の類似性などから、これらの元素の濃縮する機構を推論し、蒸気圧が高いすなわち低沸点のハロゲン化物をつくる元素が濃縮しやすいことを明らかにした。この結果、As・Sb・Ge・Ga・Mo・Tl・Agのほか、Se・Te・Hg・W の濃縮する可能性を示唆した。

(5) この鉄床区の各黒鉄鉱床相互間の比較を行ない、下北半島の黒鉄鉱床群、上北上ノ沢鉄床が高温生成の可能性のあることを明らかにした。

この研究は大津秀夫・伊藤司郎・安藤厚と共同で行なった。また、東京大学理学部地質学教室渡辺武男教授には、有益な御助言をいただきここに厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 高橋清・砂川一郎・大津秀夫：青森県尾太鉄山の硫化鉱物の微量成分について 地調報告, No. 189, 昭和36年
- 2) M. Fleischer: Minor elements in some sulfide minerals, Econ. Geol., Vol. 50, 50th Anniv. Vol., 1955, pp. 970~1024.
- 3) A. F. Buddington: High-temperature association at shallow to moderate depths. Econ. Geol., Vol. 30, 1935, pp. 205~222.
- 4) R. E. Stoiber: Minor element in sphalerites. Econ. Geol., Vol. 35, 1940, pp. 501~519.
- 5) E. Ingerson: The next decade in geochemistry. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 14, 1958, pp. 185~203.
- 6) V. M. Goldschmidt: Geochemistry, 1954, Oxford Univ. Press.
- 7) L. Pauling: The nature of the chemical bond and the structures of molecules and crystals. 1940, Ithaca, Cornell Univ. Press.
- 8) L. H. Ahrens: The use of ionization potentials-II. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 2, 1952, pp. 155~169.
- 9) 木下亀城：本邦の黒鉄鉱床、本邦の金属鉄床、学報 Vol. 3, 昭和19年 pp. 1~263.
- 10) 林宗一：小坂鉄山、元山鉄床の構造について、鉄山地質, Vol. 10, 昭和35年, pp. 227~236.
- 11) 堀越毅：花園-小坂地域におけるクロコウの層序的位置、鉄山地質, Vol. 10, 昭和35年, pp. 300~337.
- 12) 林宗一：小坂鉄山、元山鉄床の黒鉄の産状、鉄山地質, Vol. 11, 昭和36年, pp. 433~442.
- 13) 主として International Critical Table によつた。
- 14) 須藤俊男・林久人・下坂康哉・横倉弘：黒鉄鉱床の母岩の変質帯に見出された注目すべき鉱物随伴型式、鉄山地質, Vol. 7, 昭和32年, p. 76.