

硫化鉱物の 微量成分

— 閃亜鉛鉱 —

閃亜鉛鉱の中に微量成分として普通に含まれる元素は 鉄 (Fe) マンガン (Mn) カドミウム (Cd) ゲルマニウム (Ge) ガリウム (Ga) インジウム (In) 錫 (Sn) タリウム (Tl) などがあり とくに Ga・In・Tl は19世紀になって初めて閃亜鉛鉱あるいは亜鉛鉱石の分光分析により発見された元素である。古くから現在にいたるまで閃亜鉛鉱は Cd・Ge・Ga および In の市場への主要供給源となっている。それゆえ閃亜鉛鉱の微量成分の研究は古くから数多く行われており 20世紀初めころからその結果を鉱床の成因と結びつけようとする試みが断片的ながら行われてきており 現在では各種成因の鉱床の閃亜鉛鉱についての数多くの統計的な結果から 鉱床との関係を推定している。そこで閃亜鉛鉱の微量成分が鉱床学にどのように利用されているか 現在までの多くの研究の総括と 地質調査所で行っている東北日本内帯鉱床区についての考察にスポットをあててみよう。

§ 閃亜鉛鉱の微量成分の鉱床学への利用

現在までのこの研究の進め方を総括してみると 分析結果の統計的考察を主とするものと 物理化学的性質の解明を手段とするものの2つのグループに大別される。すなわち 閃亜鉛鉱の微量成分がそれぞれの鉱床区の鉱液 (ore solution) の化学的特性をあらわし 閃亜鉛鉱の生成条件に大きく影響を与えるという考えのもとに この研究を行ってきた一派と 閃亜鉛鉱の熱実験 (FeS-ZnS 系〔磁硫鉄鉱—閃亜鉛鉱系〕の平衡図の完成) の結果から FeS と平衡関係にある閃亜鉛鉱の場合には その Fe 含量からその生成温度を推定し 他の微量成分は 2・3の元素を除いて ZnS と平衡関係にないから 結果として閃亜鉛鉱の生成条件には影響を与えないだろうとして研究を進めている一派とである。

分析結果の統計的考察を主としている報告は Verna-dsky, Goldschmidt 以来行われ 数も多いのでまずこれについて述べ Kullerud 等の FeS-ZnS 系の状態図解析の結果はその後に概括しよう。

(1) 分析結果の統計的考察による方法

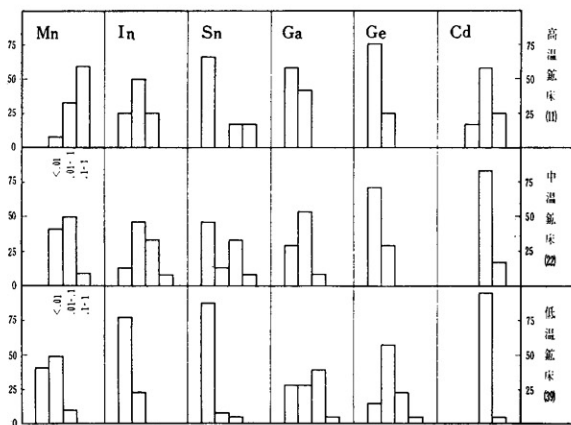
1940年以来 現在にいたるまで このような研究は各所で行なわれ何らかの点で鉱床学に寄与している。一例としてこのような方法を組織的に行ない しかも多くの示唆を与えた Stoiber の研究結果をあげてみよう。

Stoiber (1940) は主として Mississippi Valley 鉱床区の Pb-Zn 鉱床 欧州の Mississippi Valley 型の諸鉱床 (ベルギー・ポーランド・ドイツ) 中央 Kentucky の Barite 鉱脈鉱床等の低温生成鉱床およびその他の中・高温鉱床の閃亜鉛鉱の微量成分を半定量的に分類統計して頻度分布を示し (図1) 低温鉱床では Ge・Ga が高い頻度を示し 中・高温鉱床では Mn・In・Sn 頻度が高いことを明らかにした。

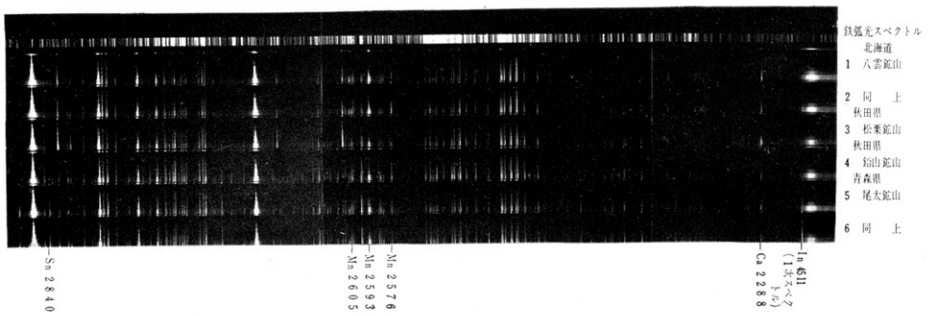
その後 組織的にはカナダ・欧州の諸鉱床 さらにイギリスの諸鉱床の閃亜鉛鉱の微量成分の研究がすすんでほぼ同様の結論を得ている。

(第1表) (Stoiber, 1940)

鉱床区 現出頻度	Mississippi Valley 鉱床区	欧州の Miss 型 鉱床	中央 Kentucky Barite 鉱脈鉱床
いつも存在	Cd 0.1~0.6% Ge Ga	Cd 0.1~0.3% Ge Tl	Cd Ge Ga
しばしば存在	Mn <0.1% Co Ni	Mn <0.1% As	In
ほとんど存在しない	In Sn As Bi	In Ge	



(図1) 各種鉱床の閃亜鉛鉱微量成分分布の例 (STOIBER 1940 Econ.Geol.)



← 蛍光スペクトル
 1 北海道
 2 同上
 3 松葉鉱山
 4 鉛山鉱山
 5 青森県
 6 同上

JACO 3.4m Ebert 型 格子分光器
 使用(7段階セクター) 220V, 8 A
 直流孤光 露出時間90秒 スリット幅
 20/1,000mm
 試料は NaCl と 1:1 に混ぜ Zn の
 スペクトル線を内部標準線として 他
 の元素の分析線と比較して定量分析を
 行う このような乾板 2枚に撮影され
 波長域2,200Å~3,600Åをカバー
 している

東北および北海道の鉛亜鉛鉱床の閃亜鉛鉛分析例(主として2次スペクトルを使用している 分解能 2.56Å/mm)

また鉱床区により現出する微量成分が異なることがあ
 るが これは鉱床区による鉱液の化学的特性のちがいと
 考えている場合が多い。低温生成鉱床の例をあげると
 第1表(21P下表)のとおりである。

このように閃亜鉛鉛の微量成分分析の結果の統計
 的考察を主として鉱床と関係づける場合には 当然個々
 の鉱床の詳細な観察・調査と鉱石鉱物の共生関係などを
 明らかにし 注意して鉱床の分類を行なうこと および
 分析に供する閃亜鉛鉛の産状を明確にして 分析結果を
 示すことが必要になっている。

(2) 閃亜鉛鉛を地質温度計とする方法

閃亜鉛鉛中にはある程度の Fe 含量を示すものが多く
 最大約20%の Fe 含量の暗黒色 Marmatite の存在も高
 温型鉱床で知られている。

Kullerud (1953) は ZnS-FeS 系の全般にわたる詳細
 な熱実験を行なった結果 FeS と平衡関係にある ZnS の
 場合には 常圧下で ZnS 中への FeS の溶解度は温度
 に正比例するが しかし圧力増加とともにこの溶解度は

相当に影響し減少することを明らかにし これにより圧
 力を推定することができればその閃亜鉛鉛の生成温度が
 推定できるという結論を導き 大きな反響を呼んだ。

ところが FeS と ZnS とが平衡関係にない場合 ZnS-
 FeS₂ 系あるいは ZnS-CuFeS₂ 系ではこれらの系に対す
 る S 蒸気の影響が大きく その閃亜鉛鉛の含量がそのま
 ま生成温度の推定に役立つと考えることは無理が多い。

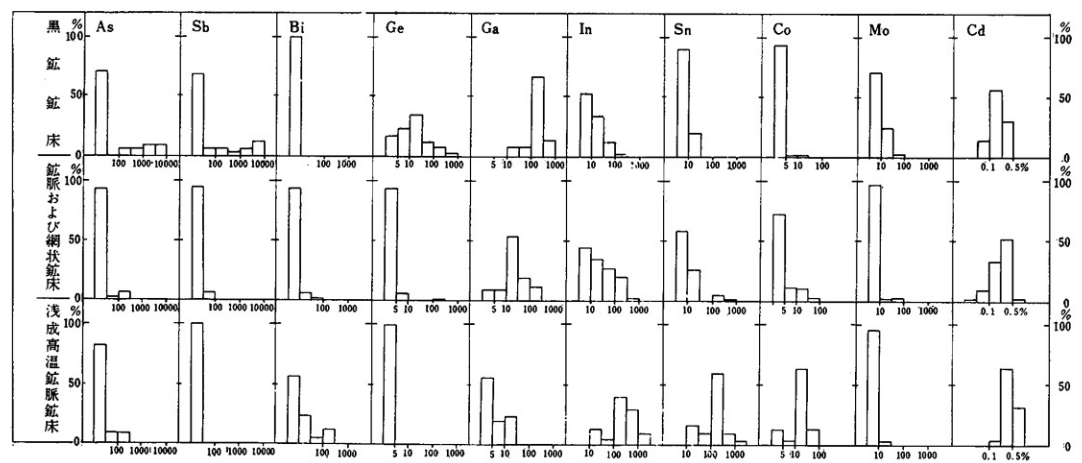
Kullerud らは S の影響を含めた3成分系の状態図の
 確立に現在努力しているようである。

このように閃亜鉛鉛の一構成成分である Fe 含量を地
 質温度計として使う試みは FeS と平衡関係にある閃亜
 鉛鉛については一応の成功をおさめているが FeS と
 ZnS とが平衡関係にない場合にはその使用は考えざるを
 得ない。

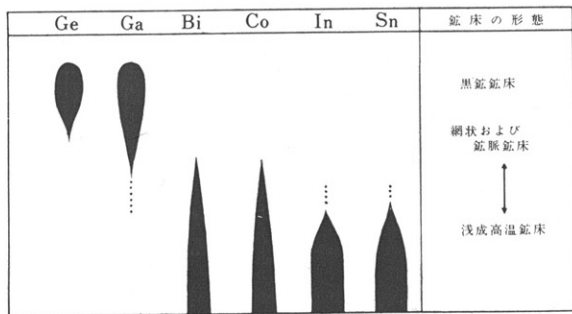
たとえば 東北日本内帯鉱床区の浅成鉱床群の場合に
 は その閃亜鉛鉛は FeS と平衡関係にあるとは考えら
 れない。

§ 東北日本内帯鉱床区の閃亜鉛鉛

鉱床の分類は 黒鉛鉱床・鉛脈および細粒鉱床・浅成高温鉛脈としたが このうち浅成高温鉛脈は鉛脈中に高温生成鉱物(輝砷鉛鉛・磁鉄鉛鉛・黄銅鉛・
 磁鉄鉛等)が発見され 組織としては鉛石鉱物に高温型構造(閃亜鉛鉛中で規則正しく配列する懸滴状黄銅鉛 黄銅鉛中の星状閃亜鉛鉛微晶・懸滴状黄銅
 鉛中のキューバナイト様鉱物の葉片状溶解等)がみいだされた鉛脈をいい 鉛脈および網状鉛脈はこれらの特長を示さない鉛脈と分類した しかし鉛
 脈および網状鉛脈のうちには なお鉛石鉱物の研究の結果 浅成高温鉛脈の中には鉛脈発見の可能性もある Fe・Mn については整理中で除外した



(図 2) 東北日本内帯鉱床区 閃亜鉛鉛床中の微量成分の頻度分布(単位: ppm)



(図3) 閃亜鉛鉱中への微量成分の分別沈殿模式図(浅成鉱床)

東北日本内帯鉱床区に分布する諸鉱床は 新第三紀中新世の鉱床作用により生成し鉱床の形態としては 黒鉱鉱床・網状鉱床・鉱脈鉱床が大部分を占め いずれも浅成かつ低温生成鉱床と考えられてきた。ところが近年鉱床調査・鉱石の詳細な顕微鏡的観察 母岩の変質等の研究が進み また鉱石鉱物中の微量成分が明らかになるにつれて かなりの数の浅成高温鉱床の存在が明らかになってきた。

この鉱床区全般についての硫化鉱物の微量成分の特徴についてはその概略を前に述べたが(地質ニュースNo. 41 1958-1参照)ここでは閃亜鉛鉱の微量成分の分布について鉱床の形態別の特長をそれぞれあげてみたい。

(図2) もちろんこれらの分析結果は 鉱床の形態別に統計したものであるが 例外はあるがこれら例外については個々の鉱床についての詳細な観察 およびその閃亜鉛鉱の産状からその理由は明らかになってきている。

一般に東北日本内帯鉱床区全般の閃亜鉛鉱の微量成分の分布は 次のように考えられる。

- (1) 黒鉱鉱床では Ge・Ga 含量が高く In・Sn・Bi および Co 含量は低く Mo を含む例が多い
- (2) 鉱床中に高温生成鉱物をもつか あるいは鉱石鉱物が高温型構造を示す鉱床(いわゆる浅成高温鉱床)では In・Sn・Bi・Co に富み Ge・Ga に乏

しい

- (3) (2)の特長を示さない普通の鉱脈鉱床では 一般に微量成分に乏しく Ga のみが普遍的である時に少量の Ge を含むかあるいは In・Sn・Co・Bi を含有することもある

これらの結果から 閃亜鉛鉱中に含まれる微量成分の変化はその生成条件により 鉱液中の微量成分の分別沈殿のためであろうと考え これを模式的に図に示してみた。(ただし Fe・Mn については整理中なので除外している)(図3)

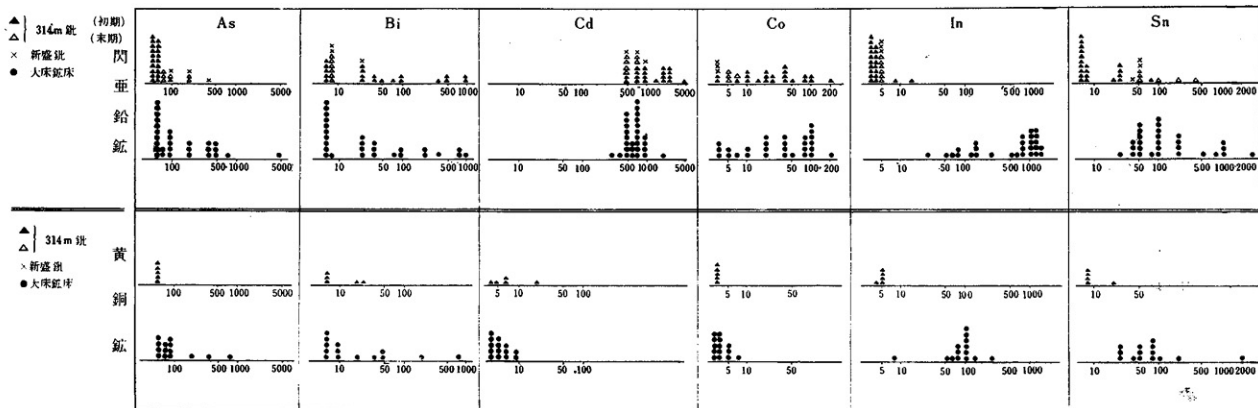
個々の鉱床についての閃亜鉛鉱の微量成分結果の利用については多くの例があるが そのうち2・3をあげてみると

- (1) 同一鉱床内の鉱脈の生成順序・生成条件のちがいでによって微量成分の挙動・分布が異なってくる場合があり 山形県大泉鉱山はこのよい例である
- (2) 同一鉱脈内の同じ産状をしめす閃亜鉛鉱について微量成分の詳細な分布図を作ってみると これが鉱液の派動を示しているのではないかと考えられる場合が多い 等々である

この鉱床区の閃亜鉛鉱以外の硫化鉱物(黄鉄鉱・黄銅鉱 方鉛鉱)の微量成分についても同様に多くの分析結果を得て 鉱床との関係を明らかにしているが これらは別の機会に紹介したい。

また他の鉱床区の浅成鉱床・中熱水性(Mesothermal) 鉱床・高熱水性(Hypothermal) 鉱床および接触變成鉱床の硫化鉱物についても現在研究を進めている。

層状含銅硫化鉄鉱床については いまだ手をつけていないが 将来これらを含めて日本の種々の成因の鉱床の硫化鉱物についての微量成分のデータを完備するよう計画している。(技術部 地球化学課 鉱床部 鉱石課)



(図4) 山形県大泉鉱山 内帯鉛鉱および黄銅鉱の各鉱脈別微量成分分布(単位: ppm)(高橋・伊藤・大津: 1959) 鉱脈生成順序は初期から末期にかけて次の通りである ①大床銅床 ②314m 鉱初期・末期 ③新産銅 大床銅床は高温鉱物および高温構造をもつ鉱石鉱物が発見され浅成高温鉱床と考えられている