

硫化鉛物の微量成分 ～方鉛鉱～

閃亜鉛鉱（地質ニュース No.63 1959—11）に引きつづき今回は方鉛鉱中の微量成分について述べてみよう。

方鉛鉱の微量成分元素の種類は 閃亜鉛鉱の場合と違ってそれほど多くない。（地質ニュース No.41 1958—1）方鉛鉱中に最も普遍的に存在する元素は 銀（Ag）・アンチモン（Sb）・ビスマス（Bi）であって しばしば見いだされる元素としては 錫（Sn）・タリウム（Tl）・ヒ素（As）・セレン（Se）・テルル（Te）がある。最初にこれらの元素がどのような頻度で どの程度存在しているかを Fleischer の汎世界的なデータおよび東北日本内帯鉛床区のデータで見てみよう。次にこれらの元素がどのような形で方鉛鉱中に存在しているかを種々考察し最後に東北日本内帯鉛床区で 鉛床の型式と方鉛鉱の微量成分との間にどんな関係があるかを見てみよう。

§ 方鉛鉱の微量成分元素の頻度分布 §

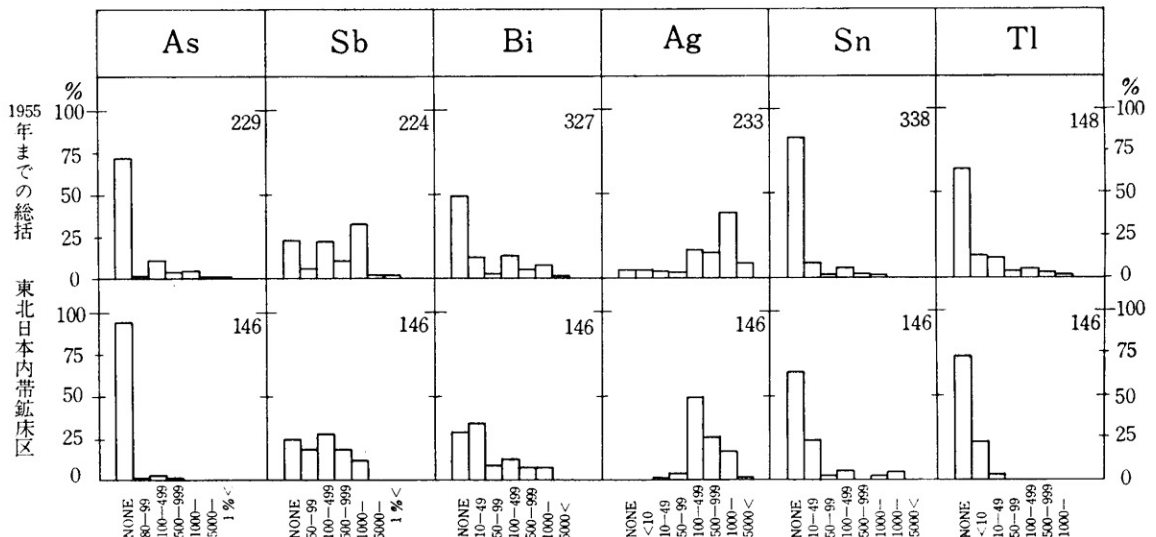
第1図は Fleischer の汎世界的な方鉛鉱（148～338コ）中の微量成分の頻度分布図と 東北日本内帯鉛床区の方鉛鉱（126コ）中の微量成分の頻度分布図である。東北日本内帯鉛床区の場合の Bi と Ag が やや低含量の方にずれてはいるが 両図が非常に類似していることが知

られる。これらの図で明らかなように Ag・Sb は方鉛鉱中の微量成分としては普遍的なものである。これに対して 後述するように Bi はかなり地域的な要素が強く Sn・Tl 等の含量は 方鉛鉱の生成温度に強く影響される。

§ 方鉛鉱中の微量成分元素の存在状態 §

方鉛鉱中に普遍的に Ag が存在することは昔から知られており どのような状態で存在するかについては種々論議されてきたところである。そこでこれらの方鉛鉱中の微量成分元素の存在状態に関する諸考察について触れてみよう。

方鉛鉱は PbS の一般化学式で表わされる。鉛（Pb）と硫黄（S）との結合の仕方は簡単なものではなく イオン結合と金属結合の中間的な性質をもっている。すなわち 不透明度と電気伝導度の測定による計算ではイオン結合よりかなりはずれてしまうが 格子定数の測定では まだイオン結合に近いことを示している。関係ある元素のイオン半径と金属結合半径を第1表に示したが Tl は方鉛鉱がイオン結合であっても 金属結合であっても Pb と置換し得ることは明らかである。



第 1 図 方鉛鉱の微量成分 頻度分布図

第 1 表

各元素のイオン半径および金属結合半径

元 素	As		Sb		Bi		Tl	Pb	Sn	Ag	S	
	-3	+5	-3	+5	+5	+3					-2	+6
電 荷	-3	+5	-3	+5	+5	+3	+1	+2	+4	+1	-2	+6
イオン半径(Å)	2.22	0.47	2.45	0.62	0.74	1.1	1.49	1.32	0.74	1.13	1.74	0.34
金属結合半径(Å)	1.48		1.61		1.82		1.71	1.75	1.58	1.44	—	

As・Sb について Goldschmidt (1954) は S と置換した状態で方鉛鉱の結晶格子に入り込むと考えている。含有量が 1% を越える場合もしばしばあるが この場合は Hoehne (1934) あるいは Rankama や Sahara (1949) のいうように As あるいは Sb の鉱物 (たとえば黧銅鉱 $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$) の混合のためとも考えられる。

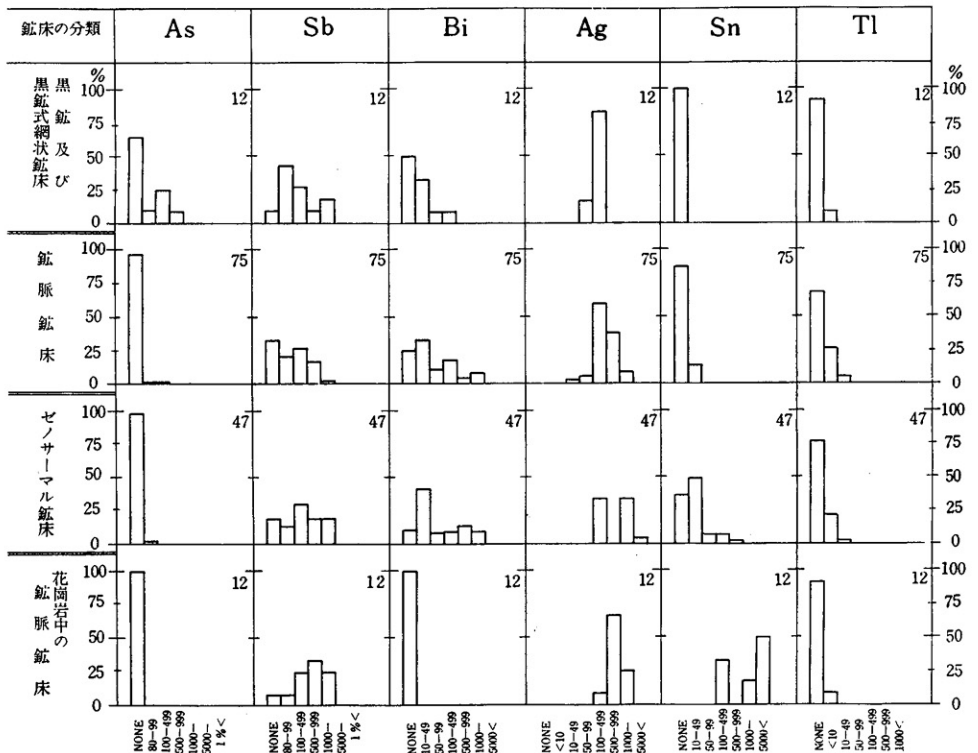
イオン半径でも金属結合半径でも Ag は Pb よりかなり下回るので 方鉛鉱中の Ag の存在を Ag と Pb の置換で説明するには Ag の存在が普遍的であるだけに十分でない。そこで Goldschmidt は次のような機構を提唱している。すなわち Ag は Pb または S を置換して存在するのではなく 結晶格子の間にイオンの状態で捕獲されている。種々の補正計算を行なって 方鉛鉱の結晶格子をゆがめることなく その間にすっぽりと Ag^+ が納め得ることを見いだした。 Bi^{3+} のイオン半径も Ag^+ のそれと類似しているので Bi もあるていど同様の機構によって方鉛鉱に含まれるのであろう。一方高 Bi 含量の方鉛鉱は一般に Ag 含量も高いので matildite ($AgBiS_2$) が 2 分子の PbS と置換していることも考えられている。また PbS の結晶とは独立に この鉱物が混合している場合も考えられ 実際

に方鉛鉱中に matildite を発見した例 (塩原幹治 1950 神岡の方鉛鉱) も知られている。方鉛鉱と matildite の固溶体の関係については Ramdohr (1938) の詳細な研究があるし Wernick (1960) や Van Hook (1960) によって $AgSbS_2$ -PbS 系 $AgBiS_2$ -PbS 系 Ag_2S - Bi_2S_3 -PbS 系の状態図が作成されている。例として Van Hook の $AgBiS_2$ -PbS 系の状態図を示しておく。(第 2 図) Sn は高温状態において Pb と置換して入ってくるものと考えられている。従って Sn の入ってくる方鉛鉱は高温で生成したと疑うにたる十分な理由となっている。

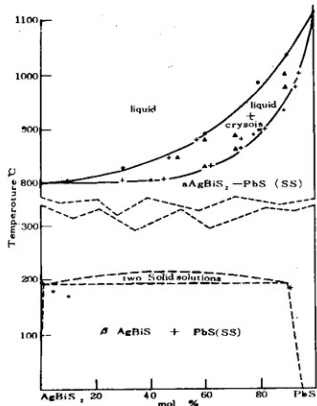
§ 東北日本内帯鉛床区の方鉛鉱の微量成分 §

東北日本内帯鉛床区に分布する諸鉛床の硫化鉱物中の微量成分の挙動については その鉛石鉱物の研究と合せて ここ数年来研究が続けられており そのうち閃亜鉛鉱についてはすでに地質ニュース (No. 63) にその概要

鉛床の分類
 黒鉛式網状鉛床
 鉛脈鉛床
 センサーマル鉛床
 花崗岩中の鉛脈鉛床



第 2 図 鉛床の分類別 方鉛鉱の微量成分頻度分布図 (東北日本内帯鉛床区)



← 第3図
PbS-AgBiS₂系の状態図
(Van Hook, 1960)

を紹介してある。今回は方鉛鉱について微量成分の地球化学的考察を略述してみよう。

当鉱床区の鉱床は新第三紀中新世の鉱化作用によって生成し、鉱床の形態としては黒鉱鉱床、網状鉱床、鉱脈鉱床が大部分で、浅成低温鉱床と考えられている。さらにこれに加えて最近、鉱石鉱物の研究から浅成で高温生成の鉱脈鉱床の存在が知られるようになった。

このような鉱床について形態別に微量成分の分布を整理したのが第3図である。この図から明らかなごとく、東北日本内帯鉱床区全般の方鉛鉱の微量成分の分布について次のことがいえる。

- (1) 黒鉱鉱床では他に比して微量成分含量が低い
- (2) 次の(3)の特長を示さない普通の鉱脈鉱床では(1)と大差ないが、Snを除く他成分の含量はいずれも増加している
- (3) 鉱床中に高温生成鉱物を産するかあるいは、鉱石鉱物が鉱床学的に高温型の構造を示す鉱床(高温浅成鉱脈鉱床)では、特長的にSn含量が高く、Bi・Sb・Ag含量の頻度分布も高い方へずれている
- (4) 花崗岩中に胚胎し、鉱床学的に高熱水性鉱床と考えられている鉱脈鉱床の試料(試料数が7コなので、他と比較するには問題があるが、参考までに並記した)では、圧倒的にSn含量が高く、Sb・Ag含量も他種鉱床に比して著しく高い。しかし、Biは全く含まれない。

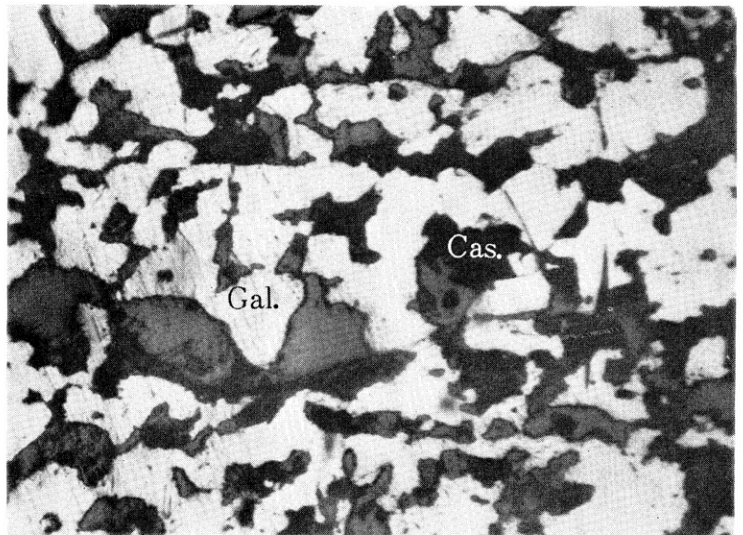
秋田県大石嶽鉱山の方鉛鉱はすでに生成していた錫石・磁硫鉄鉱を交代し、特殊な産状を示している(第4図)。

これらの結果から方鉛鉱に含まれる微量成分のうち、Sn含量が鉱床の生成条件により特長的に変化することを知ったが、各微量成分相互の関係を次に見てみよう。

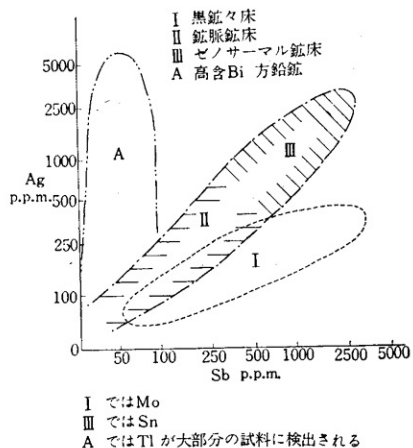
第5図・第6図は方鉛鉱中のAg含量—Sb含量、Ag含量—Bi含量の関係図である。鉱床の成因的形態別にそれぞれの占める範囲を模式的に示してある。それらは互に重複するし、例外もある。しかし、このことは個々の試料の産状を考慮に入れると大部分解明できる。つまり、一鉱床(たとえば低温浅成鉱脈鉱床)内でも高温で生成した部分から低温で生成した部分まで、鉱床によって程度の差はあるが、変化しており、それを1つの型(たとえば低温浅成鉱脈鉱床)に全てを統一してしまうのであるから、上記の如くなるのは当然である。その1例として、尾太鉱山(高温浅成鉱脈鉱床として統計してある)の場合を後述する。

これらの図から明らかな如く、一般に方鉛鉱中のAg・Sb・Bi含量について、次のことがいえる。

- (1) Ag含量とSb含量は、高Bi含量の方鉛鉱を除いて、正の相関々係にある
- (2) Biを含む方鉛鉱では、Bi含量とAg含量は正の相関をする

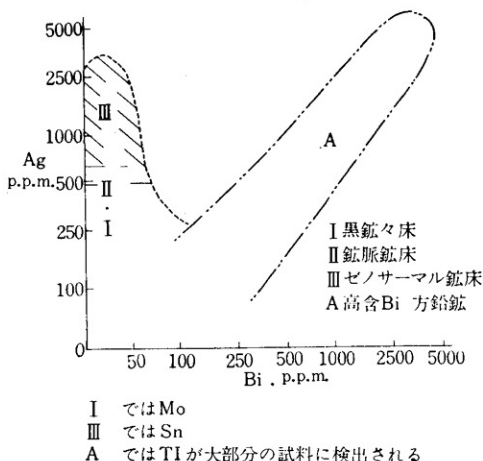


第4図 錫石を交代した方鉛鉱 秋田県大石嶽鉱山(花崗岩中の鉱脈鉱床) Cas:錫石 Gal:方鉛鉱



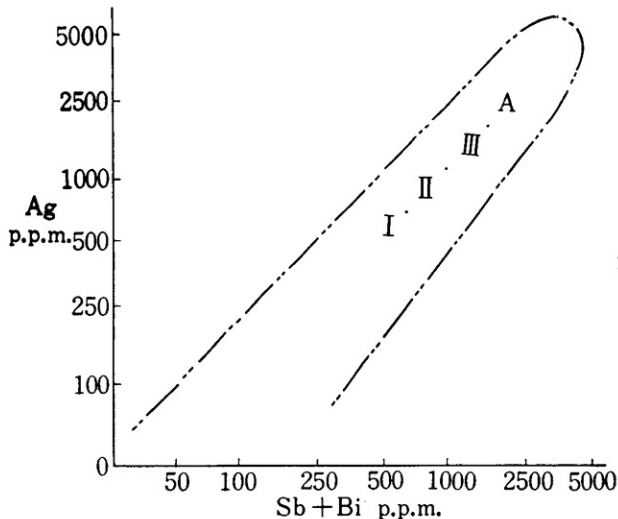
← 第5図
方鉛鉱のAg-Sb関係図
(東北日本内帯鉱床区)
IではMo
IIではSn
IIIではSn
AではTIが大部分の試料に検出される

→ 第6図
方鉛鉱のAg-Bi関係図
(東北日本内帯鉱床区)
IではMo
IIではSn
IIIではSn
AではTIが大部分の試料に検出される



(3) この2つのことから Sb 含量と Bi 含量を加えたものは 常に Ag 含量と正の相関をする (第7図) ことは想像できることである

Bi 含量と Ag 含量が相関することは 方鉛鉱中に matildite ($AgBiS_2$) の存在を暗示させる。図では Bi を含む方鉛鉱を A として区別しているが 鉱床の成因的形態との間には関係を見いだせない。これに対してSb を含む方鉛鉱は 前述したように互に重複はするが 鉱床の成因的形態別によって明瞭に区別することができる。高温浅成鉱脈鉱床の方鉛鉱は Sb・Ag 含量共に高い範囲に位置し Sn を含むことが多い。低温浅成鉱脈鉱床の方鉛鉱は Sb・Ag 含量共に低い所に位置し 黒鉱床の方鉛鉱は Sb 含量はやや高いが それに比して Ag 含量がそれほど高くない範囲に位置する。Bi+Sb 含量と Ag 含量との関係図からは 鉱床の成因的形態別による はっきりした区分は見いだされていない



第7図 方鉛鉱のAg-Sb+Bi関係図
(東北日本内帯鉱床区)

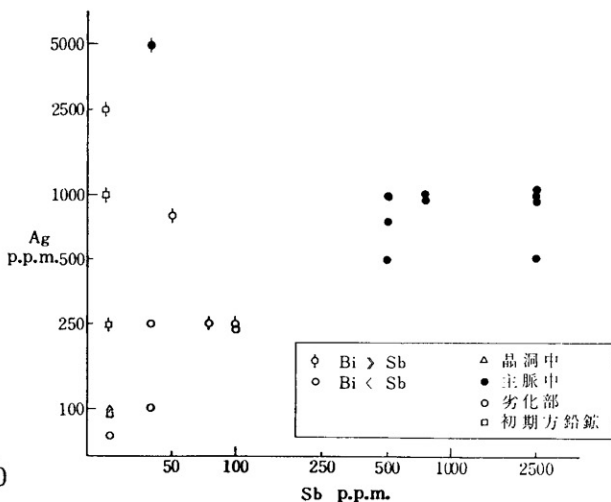
それは Bi に地域的な要素が強く働いたためであろう。

最後に一鉱床内での例として尾太鉱山の場合をあげてみよう。尾太鉱山は青森県と秋田県境に近い所に位置し 閃亜鉛鉱・方鉛鉱・菱マンガン鉱を産する鉱脈鉱床である。鉱床は低温型である初期の鉱化作用と 高温型の特長をもつ主鉱化作用でできたといわれている。

鉱床中の種々の産状を呈する試料の Ag 含量—Sb 含量の関係図を第8図に示したが 初期の鉱化作用による方鉛鉱と主鉱化作用で生成した方鉛鉱とは はっきり区別できること および主鉱化作用の方鉛鉱でも 脈勢の盛んな最も高温で生成したと考えられる方鉛鉱と 脈勢も劣化して生成温度も低下したであろうと思われる所の方鉛鉱とは 明瞭な差があることがわかる。

このように一鉱床内においても その生成条件によって微量成分の挙動に明瞭な差が認められ 前述してきた一般的な傾向とよい一致を示すことは重要である。

(技術部 地球化学課 高橋清・伊藤司郎技官)



第8図 尾太鉱山産方鉛鉱のAg-Sb関係図