

A. f. V.

地質調査所報告 第199号

硫化鋇物の微量成分の地球化学的研究

— とくに東北日本内帯鋇床区の鋇床について —

地 質 調 査 所

昭和38年3月

549.3 : 543.42.063 : 550.4(521.14/.15)

地質調査所報告

所長 兼 子 勝

硫化鋇物の微量成分の地球化学的研究

——とくに東北日本内帯鋇床区の鋇床について——

通商産業技官 高 橋 清

目 次

要 旨	1
I. 緒 言	1
II. 研 究 史	2
II. 1 閃亜鉛鉱	3
II. 2 黄銅鉱	4
II. 3 黄鉄鉱	4
II. 4 方鉛鉱	4
III. 東北日本内帯の地史と鉱床	5
III. 1 地 史	5
III. 2 鉱 床	6
IV. 試料の採取・分離および分析法	7
V. 鉱石鉱物の微量成分の統計的考察	9
V. 1 Fleischer の総括結果との比較	9
V. 2 鉱床の形態による差異	11
V. 3 各鉱石鉱物への元素の分配	16
V. 4 統計的結果の検討	19
VI. 形態を異にする個々の鉱床についての検討	20
VI. 1 栃木県足尾鉱山	20
VI. 2 新庄一玉造鉱化帯の鉱床群	26
VI. 3 岩手県和賀鉱化帯の銅鉱床群	38
VI. 4 福島県与内畑鉱山加納鉱床	48
VII. 結果の考察	52
VII. 1 鉱脈鉱床	52
VII. 2 塊状鉱床	53
VIII. 結 論	62
文 献	63
Abstract	

硫化鉱物の微量成分の地球化学的研究

——とくに東北日本内帯鉱床区の鉱床について——

通商産業技官 高橋 清

要 旨

いわゆるグリーンタフ地域、とくに東北日本内帯に分布する各種の浅成鉱床から採取・分離した 366 個の閃亜鉛鉱, 579 個の黄銅鉱, 432 個の黄鉄鉱および 146 個の方鉛鉱の微量成分含量を分光分析法により定量し, これらの結果を統計し 2, 3 の地球化学的考察を行なった。また個々の鉱床の例として足尾鉱山, 新庄—玉造鉱化帯の鉱脈鉱床群, 土畑鉱山周辺の網状鉱床群, 加納鉱床の黒鉱についての検討を加え, 硫化鉱物の微量成分が鉱床の生成条件と密接な関連性をもつことを明らかにした。とくに黒鉱鉱床の元素の分配について論議を行なった。

I. 緒 言

金属鉱床における硫化鉱物中の微量成分の分布および挙動についての研究は, 希元素の資源的な立場, 地球化学的見地から, また鉱床との関連性を明らかにしようとする試みとして古くから数多く行なわれている。

日本のいわゆる“グリーンタフ”地域に分布する諸鉱床は, いずれも新第三紀中新世の火山活動に伴なって生成した浅熱水性鉱床で, その密度の高いこと, その鉱種が金・銀・銅・鉛・亜鉛など多種にわたり, その産額は日本において著しい量をもっているなどの特徴を示している。

この“グリーンタフ”地域の鉱床群のうち, 大部分は東北日本内帯に分布し, その数は数百にわたっている。

これら東北日本内帯に分布する鉱床群は, その形態により, 塊状鉱床・鉱脈鉱床に大別され, 塊状鉱床はこの地域に特徴的な鉱床である黒鉱鉱床および黒鉱式網状鉱床に, 鉱脈鉱床は, 銅—緑泥石脈, 銅—鉛—亜鉛脈など種々の型の鉱床に分類され, また足尾鉱山・大泉鉱山などのような浅所高温の条件で生成されたと考えられている Buddington¹⁾ の分類による xenothermal 型鉱床も, 各所に発見されている。

これらの鉱床から採取した鉱石試料より, 最も普通に産する鉱石鉱物である閃亜鉛鉱・黄銅鉱・黄鉄鉱および方鉛鉱を分離し, 分光分析法によりその微量成分含量を定量し, これらの地球化学的挙動および鉱床との関連性等の検討を行なった。

金属鉱床の種々の硫化鉱物の微量成分含量が, その生成条件とどの程度の関係をもっているかについては多くの論議が戦わされてきた。本研究も主としてこの問題に重点をおき, 比較的類似の浅熱水性鉱床の分布している東北日本内帯鉱床区を取り扱った。

多くの鉱床の鉱石試料から分離した 366 個の閃亜鉛鉱, 579 個の黄銅鉱, 432 個の黄鉄鉱および 146 個の方鉛鉱が分析の対象となり, これらの分析結果を統計し, 当鉱床区の各鉱石鉱物の微量成分分布の特徴を示し, さらに鉱床を形態により分類し, 微量成分の分布および挙動を検討した。

これらの結果, 当鉱床区に分布する諸鉱床の硫化鉱物の微量成分分布の特徴として, 一般に Ni, Co 含量が著しく低く, Bi の分布がやや高く, Mo が多くの硫化鉱物中に検出されることを明らかにした。また鉱床の形態別の結果は, 塊状鉱床と鉱脈鉱床とでは, 鉱石鉱物の微量成分の分布および挙動に大きな差異のあることを明らかにした。すなわち, 一般に鉱脈鉱床とくに足尾鉱山・大泉鉱山などいわゆる xenothermal 型鉱床の鉱石鉱物中では, 微量成分として, Bi, In, Sn, Co などの元素群が高含量を示し, その他の鉱脈鉱床ではこれらの元素は減少し, 塊状鉱床では著しく低含量を示す。ところが, とくに黒鉱鉱床では鉱脈鉱床

の鉱石鉱物中にほとんど認められない Sb, Ge, Ga, Tl および Mo の元素群が濃縮し、微量成分の分布が鉱脈鉱床とは全く異なることが認められ、その生成条件の特異性が示唆された。

これらの統計的結果により示された鉱石鉱物の微量成分の分布および挙動についての特徴とあわせて、それぞれの形態をとる鉱床についての検討を行なった。

Xenothermal 型鉱床は足尾鉱山、その他の鉱脈鉱床については、新庄一玉造鉱化帯に分布する鉱脈鉱床群、塊状鉱床では、与内畑鉱山加納鉱床の黒鉱鉱床と、岩手県和賀地方の土畑鉱山周辺の黒鉱式網状鉱床群についての検討を行なった。

これらの微量成分の結果とあわせて、鉱床の地質的環境を考慮に入れ、それぞれの鉱床での鉱石鉱物の微量成分の挙動について論議し、鉱脈鉱床では、鉱液からの鉱石鉱物の分別沈殿に伴う元素の分別分配によるものと考えられ、塊状鉱床については特殊な成因を考えた。

塊状鉱床とくに黒鉱鉱床の鉱石および鉱石鉱物中に濃縮している As, Sb, Ge, Ga, Tl および Mo の元素群がいかなる機構で濃縮したかを明らかにするために、古くから論議された黒鉱鉱床成因説を検討し、また最近明らかにされてきた黒鉱鉱床の層序的位置の類似性等から、その機構を次のように推論した。

黒鉱鉱床には、熱水性溶液の交代作用により生成したとする後生説と、鉱床の賦存している地層の堆積時における海底噴気による生成を考える同生説とに成因説は大別されるが、いずれも地表近く（海底）での生成を考え、またその生成には中新世女川階相当層準の泥質岩との関連性が指摘されている。

黒鉱鉱床に濃縮している元素群の化学的性質の類似性としては、いずれも多原子価であり、イオン半径の大きさが鉱石鉱物の主成分元素とは異なり、またこれらの元素のハロゲン化物とくに塩化物の沸点がきわめて低いことが挙げられる。

これらの事実から、地表近くに上昇した鉱液が圧力低下のために沸騰を起し、液相と気相とに分離し、液相部には Cu, Pb, Zn, Fe などの高沸点ハロゲン化物をつくる元素群が、気相部には、CO₂, H₂S, SO₂ などとともに、低沸点ハロゲン化物をつくる As, Sb, Ge, Ga, Tl, Mo などの元素群が濃縮し、しかも急冷され、また不透性の含水泥質の堆積物の存在のために、同時に沈殿生成したのが黒鉱鉱石であろうと考えた。

このような考え方で黒鉱鉱床における微量成分分布の特異性を明らかにしたが、形態的に黒鉱鉱床と鉱脈鉱床との中間漸移型を示す黒鉱式網状鉱床の微量成分の分布、挙動も同様な考えで十分に説明され、形態の示している中間漸移型の特徴を示すことを明らかにした。

これらの結論は、硫化鉱物の微量成分が、鉱床の生成条件と密接に関係することを地球化学的立場から明らかにした。

研究にさいしては、鉱床調査および鉱石試料の採取は、地質調査所大津秀夫・伊藤司郎・安藤厚・砂川一郎と協同で実施した。鉱石試料の分離作業は安田俊一、鉱石の顕微鏡的観察については大津秀夫、分光分析は伊藤司郎・安藤厚、当鉱床区の新等三系の層序、火成活動等地質学的データについては大沢穰の協力を得た。

末筆ながら論文内容を検討していただいた名古屋大学理学部の小穴進也教授、松沢勲教授、東京大学理学部渡辺武男教授に厚く謝意を表す。

II. 研究史

硫化鉱物の微量成分の研究あるいは分析は 19 世紀中頃から、資源的な立場より行なわれており、インヂウム・ガリウム・タリウムなどの元素群は、閃亜鉛鉱あるいは亜鉛鉱石の分光分析の結果発見されている。また古くから現在に至るまで、閃亜鉛鉱はカドミウム・ゲルマニウム・ガリウムおよびインヂウムの市場への主要供給源となつている。閃亜鉛鉱に次いで、黄鉄鉱および方鉛鉱についての研究あるいは分析も多く、とくに方鉛鉱は、銀・蒼鉛の資源として多くの分析研究がある。しかし、黄銅鉱については、分析例あるいはこれについての研究はほとんど行なわれていない。これら多くの資源的立場からの分析あるいは研究を離れて、硫化鉱物の微量成分の分析結果を、鉱床の成因あるいは鉱床の生成条件と結び付け論議しようとする試みが、1920 年頃からは行なわれ、閃亜鉛鉱・黄鉄鉱についての研究が数多く行なわれている。

これまで行なわれてきた主要な研究を、閃亜鉛鉱・黄銅鉱・黄鉄鉱・方鉛鉱の順で概述する。

II.1 閃亜鉛鉱

資源的な立場での分析が大きな因子となつて、閃亜鉛鉱の微量成分の研究は古くから数多く行なわれている。これらの分析結果を鉱床の成因あるいは生成時の条件との関連性を明らかにしようとする試みも断片的ながら行なわれてきた。

現在、閃亜鉛鉱の微量成分と各種成因の鉱床との関係を明らかにするための研究の進め方を総括すると、分析結果の統計的考察より微量成分と鉱床との関係を推定している研究の進め方と、鉱物の熱実験の結果から閃亜鉛鉱生成時に平衡関係にある元素群のみが、微量成分と生成条件との関係を充足し、その他の元素群は全く鉱床との関連性は理論的にはみだされないとし、閃亜鉛鉱の Fe および Mn 含量のみを鉱床の生成条件と関係ある元素として研究を進めている 2 つのグループに大別される。

II. 1. 1 分析結果の統計的考察による研究

Vernadsky, Goldschmidt 以来、このような方法による研究は各所で行なわれて、何らかの点で鉱床学に寄与している。この方法による研究を組織的に行ない、しかも多くの示唆を与えたのは Stoiber である。Stoiber (1940)⁷⁶⁾ は主として、Mississippi Valley 鉱床区の鉛-亜鉛鉱床、欧州の Mississippi Valley 型の諸鉱床、中央 Kentucky の重晶石鉱脈鉱床等の低温生成鉱床およびその他の中温・高温生成鉱床の閃亜鉛鉱の微量成分を半定量的に分析統計して頻度分布を示し、低温生成鉱床では、Ge, Ga の頻度が高くまた高含量を示し、中温・高温生成鉱床では、Mn, In, Sn が高い頻度を示すことを明らかにした。

その後、カナダ¹⁰¹⁾、ベルギー¹³²⁾、東アルプスの鉱床群⁶⁹⁾⁷⁰⁾、英国⁷⁵⁾の諸鉱床等の閃亜鉛鉱の微量成分の研究もほぼ同様の結論を得ており、統計的に閃亜鉛鉱の微量成分と鉱床の生成条件との間に関係があると結論している。また鉱床区により微量成分の現出に差異があるのは、鉱床区により鉱液の成分がわずかながらちがつていると考えている場合が多い。

II. 1. 2 FeS-ZnS 系状態図の研究による方法

閃亜鉛鉱中にはその生成時にある程度の鉄を溶解し、最大約 20% の Fe 含量を示す暗黒色鉄閃亜鉛鉱 (marmitite) の存在も高温型鉱床で知られている。

Kullerud (1953)⁴¹⁾ は、FeS-ZnS 系の全般にわたり状態図を完成し、磁硫鉄鉱 (FeS) と平衡にある閃亜鉛鉱 (ZnS) の場合には、常圧下で ZnS への FeS の溶解度は温度に比例し、圧力増加とともにその溶解度は減少することを明らかにし、圧力の推定が可能ならば、閃亜鉛鉱の生成温度はその Fe 含量と FeS-ZnS 系状態図とにより決まると結論し、ZnS と平衡関係にない他の元素群は、閃亜鉛鉱の生成条件とは関係づけられないと述べた。これと同じ立場で Fryklund, Harner (1955)¹⁵⁾ は磁硫鉄鉱について、また Fryklund, Fletcher (1956)¹⁶⁾ は Idaho 州 Coeur d'Alene 地域の Star 鉱山の閃亜鉛鉱について考察し、閃亜鉛鉱の微量成分のうち、Fe, Mn 以外の元素はこの鉱床では ZnS と平衡に達しておらず、その結果、閃亜鉛鉱の生成温度と比例するのは Fe および Mn のみで、その他の元素は無関係であると結論した。わが国でも牟田邦彦 (1958)⁴⁸⁾ は主として九州地方の中温～高温型鉱床について、閃亜鉛鉱の Fe および Mn 含量を鉱床の生成温度と関連づけて論じている。

しかし、FeS と ZnS との平衡関係が成り立たない場合、ZnS-FeS 系では論じられず、ZnS-CuFeS₂ 系あるいは ZnS-FeS₂ 系を対象とせねばならない。これらの系においては、硫黄蒸気の影響が大きく、閃亜鉛鉱の Fe 含量がそのままその生成温度の推定に役立つと考えることは無理が多い。Kullerud (1959)⁴²⁾ らは硫黄の影響をも含めた系の状態図確立のために研究を進めている。

閃亜鉛鉱の微量成分と生成条件との結び付けを目的とするこれら 2 つのグループの研究について、Fleischer (1955)¹⁴⁾ は Kullerud らの研究は理論的に正しいことを疑わないが、微量成分 (ZnS と平衡関係にない元素群) が閃亜鉛鉱の生成条件と全く関係がないとする考え方に疑問をもち、分析結果の統計的考察によつて微量成分含量が生成条件と関係ありとする多くの報告の一般性をも信じ、この間の解決を望んでいる。

東北日本内帯に分布する熱水性鉱床群の場合には、閃亜鉛鉱は必ずしも磁硫鉄鉱と平衡関係にあるとは考えられず、それゆえ本研究では主として分析結果の統計的考察により研究を進めている。

II.2 黄銅鉱

黄銅鉱の微量成分についての分析例あるいは研究はきわめて少なく、やや系統的な研究として Hegemann (1941)²⁵⁾、および Gavelin, Gabrielson (1947)¹⁹⁾ の研究が挙げられるにすぎない。わが国では高橋清 (1961)⁹⁴⁾⁹⁵⁾ らにより、東北日本内帯鉱床区に分布する xenothermal 型鉱床である青森県尾太鉱山および山形県大泉鉱山の黄銅鉱についての検討が行なわれ、このような鉱床では、黄銅鉱の微量成分は、その挙動は共生する閃亜鉛鉱と似ているが、含量は閃亜鉛鉱より低いことを示された。

II.3 黄鉄鉱

黄鉄鉱の微量成分の研究は、主として Ni, Co, Mn を対象として論議している。

Carstens (1941)⁷⁾、1942⁸⁾、1945⁹⁾ は Norway の熱水源および堆積源の黄鉄鉱について、Ni および Co の分布、挙動を検討し、Co/Ni 比は熱水源の黄鉄鉱では 20 : 1 ~ 30 : 1 であるが、堆積源の黄鉄鉱では 1 : 10 ~ 1 : 20 であると述べ、また熱水性鉱床の黄鉄鉱の Co 含量は、その生成温度に比例して高含量を示すことを明らかにした。Bjørlykke (1945)⁵⁾ も同じく Norway の熱水性鉱床の黄鉄鉱について同様の事実を確かめている。

Hegemann (1941)²⁵⁾、1943²⁶⁾ は、黄鉄鉱の Ni, Co, Mn, Zn, Cu の分配について結晶化学的な論議を行ない、Gavelin, Gabrielson (1947)¹⁹⁾ は、Ni, Co, Mn の鉱床中での各鉱石鉱物への分配を論じ、Ni および Co はその分配が規則的であり、主として黄鉄鉱に分配されるが、Mn は不規則であると述べている。

Auger (1941)⁴⁾ および Hawley (1952)²⁴⁾ はカナダの金鉱床の黄鉄鉱について、微量成分と鉱床との関連性を検討し、Ni, Co, As 含量は鉱床生成の条件により規則的に変化することを明らかにした。

わが国では、木下亀城・牟田邦彦 (1950)⁸⁸⁾ は低温生成鉱床に伴なう黄鉄鉱の微量成分について論じ、高橋清 (1954)⁸⁹⁾ らは秋田県尾去沢鉱山および和歌山県紀州鉱山を例として黄鉄鉱の微量成分の挙動を明らかにした。また砂川一郎・高橋清 (1955)⁹⁷⁾ により、黄鉄鉱の晶癖と微量成分とくに As との関係が論議された。

高橋清 (1958)⁹¹⁾、1959⁹²⁾、1960⁹⁶⁾ らは、東北日本内帯鉱床区の諸鉱床の各種の鉱石鉱物中には、Ni および Co 含量が著しく低いことを明らかにした。

II.4 方鉛鉱

方鉛鉱の微量成分の研究は、閃亜鉛鉱に較べて少ないが、方鉛鉱あるいは鉛鉱石は古くから、銀・蒼鉛資源として利用されておりこれらの分析例は多い。方鉛鉱の微量成分と鉱床の成因あるいは生成条件との関係についての研究は少ない。最近方鉛鉱と固溶体をつくる系の研究が 2, 3 行なわれている。

微量成分と鉱床との関係については Hoehne (1934)³¹⁾、Ofstedal (1940)⁵²⁾、1942⁵⁴⁾ は高温生成鉱床の方鉛鉱の Sn 含量は高いことを明らかにし、牟田邦彦 (1957)⁴⁷⁾ も九州の鉱床群についてこの事実を指摘している。Schroll (1951)⁶⁸⁾、1955)⁷⁰⁾、Tischendorf (1955)⁹⁷⁾ は、方鉛鉱の主要微量成分である Ag, Sb, Bi 含量と鉱床の生成温度とは関係があることを確かめている。高橋清・伊藤司郎 (1959)⁹³⁾ は東北日本内帯および西南北海道鉱床区の方鉛鉱の微量成分と種々の型式の鉱床との関係を明らかにし、あわせて個々の鉱床についての検討も行なつた。

このような微量成分の分析結果の統計的考察を主とする研究のほかに、方鉛鉱中の微量成分の存在様式を明らかにするために、方鉛鉱と固溶体をつくる鉱物の研究も行なわれている。Ramdohr (1938)⁶⁵⁾ は schapbachite および matildite の顕微鏡的研究を行ない、わが国でも岐阜県神岡鉱山・宮城県細倉鉱山の含銀方鉛鉱中にこれらの鉱物の存在が確かめられている。

最近、方鉛鉱とこれと固溶体をつくる鉱物との系についての熱実験が行なわれ、Van Hook (1960)¹⁰⁰⁾ および Wernick (1960)¹⁰⁵⁾ により、PbS-AgS 系、PbS-AgSbS₂ 系、PbS-AgBiS₂ 系などの状態図の検討が行なわれ、これらの関係から方鉛鉱の主要微量成分である Ag, Sb, Bi の存在様式についての示唆を与えてい

る。また方鉛鉱の微量成分と鉛同位元素比との関係から、鉱床の問題を検討しようとする新しい試みもある。

このように硫化鉱物の微量成分の研究は、鉱床の成因あるいは生成条件と関係があることが確かめられ、鉱床の研究の有力な一手段となつてきている。

また、硫化鉱物の微量成分の存在様式を明らかにするために、多くの実験研究が行なわれている。

硫黄および鉛の同位元素比と微量成分との関係は、ほとんど研究されていないが、今後の問題となるであろう。

硫化鉱物を沈殿する鉱液の物理化学的性質についての研究は、さらに多くのデータの蓄積が必要である。

Ⅲ. 東北日本内帯の地史と鉱床

鉱石鉱物とくに硫化鉱物の微量成分の地球化学的検討の背景となる当鉱床区の地史および鉱床の概略を述べ、研究の基礎とした。

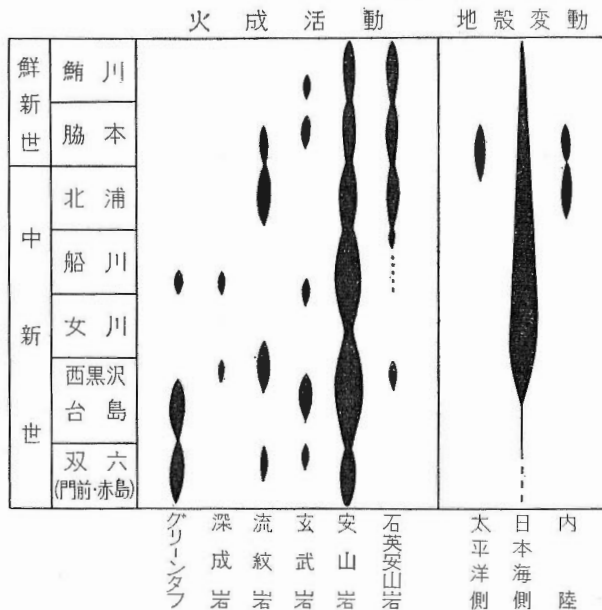
Ⅲ.1 地 史

日本列島は造山帯特有の弧状列島でいくつかの弧に分けられ、太平洋から西に向かつて、大洋・外帯・内帯・海洋盆に分けられる。各弧の内帯の部分は第三紀漸新世—中新世になつてそれまで堆積の中心であつた外帯の隆起と同時にいままで陸化していた内帯が沈降を始め堆積区となり、断裂運動も行なわれて大堆積区を形成した。この地域の凝灰岩層は各所で淡緑色・緑色を呈するので、この堆積区を“グリーンタフ”地域と呼んでいる。“グリーンタフ”地域は、内帯の各所にみられるが、問題の焦点を研究対象である東北日本内帯にしぼることにする。

藤田至則 (1960)¹⁹⁾ は、東北日本内帯の層序、地殻変動、火山活動、化石に基づいた地史表をまとめている (第1表)。

第 1 表 東北日本内帯地史表 (藤田至則, 1960)

Table of geological history in Inner Northeast Japan Province (Fujita, 1960)



第1表にみられるように、“グリーンタフ”地域の火成活動は著しく複雑であるが、中新世初期の双六(門前・赤島)階では、玄武岩・安山岩(プロピライト)の噴出が激しく、その後、各所に玄武岩・安山岩・流紋岩類の活動があり、台島階の上部から西黒沢階にかけては流紋岩質岩石が多い。女川階から船川階にかけ

てさらに沈降が起こり、内帯・外帯の対立が激しくなり、この時期の火成活動としては、流紋岩類の活動とともに、玄武岩・粗粒玄武岩の侵入岩床で特徴づけられ、堆積物としては、凝灰岩とともに頁岩がおもになつてくる。女川階—船川階において、いわゆる“新第三紀花崗岩”といわれている深成活動に伴う花崗閃緑岩・石英閃緑岩等の小貫入岩体が形成され、また大量の石英安山岩の噴出が行なわれた。北浦階以後の中新世末から鮮新世にかけては、主として石英安山岩類の活動が繰り返し起こっている。

このように“グリーンタフ”地域は新第三紀中新世の沈降とともに造構造運動が起こり、激しい火山活動が繰り返し起こつたのである。

この地域の火成活動を地向斜の火成活動と考えている研究者も多い。

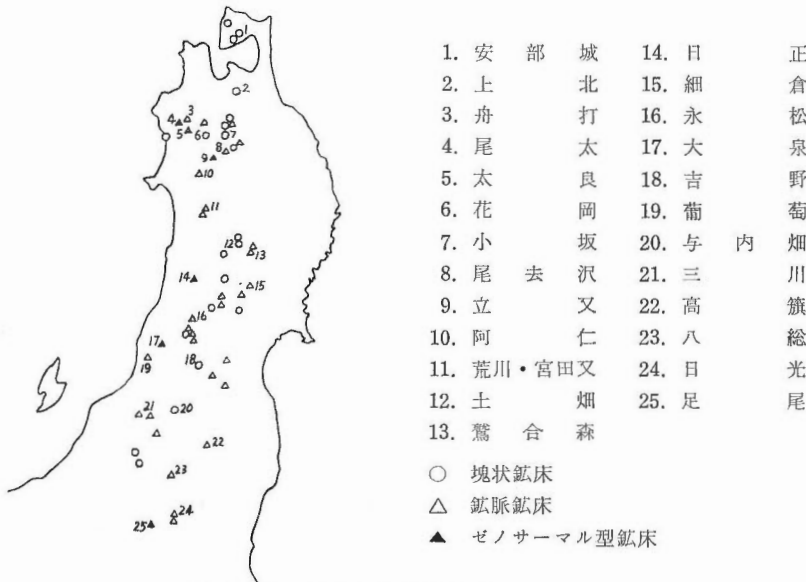
これらの火成活動のある時期に各種の熱水性鉱床が形成され、その時期は女川階から船川階（あるいは北浦階？）と考えられている。

これら鉱床の分布している地域を地質構造上の単位として東北日本本州区の東北日本内帯鉱床区と呼称している。

III.2 鉱 床

東北日本内帯鉱床区の鉱床群は、その形態により分類すれば、“グリーンタフ”地域に特徴的な鉱床である黒鉱鉱床、黒鉱式網状鉱床で代表される塊状鉱床と、鉱脈鉱床とに分けられ、いずれも主として低温生成の浅熱水性鉱床であるが、一部に浅所高温の条件で生成したと考えられる xenothermal 型鉱床の存在も認められる。

この鉱床区内の鉱床分布図を第1図に示す。これら分類した鉱床について略述すれば次のとおりである。



第1図 東北日本内帯鉱床区鉱床分布図

Map showing the distribution of ore deposits in Inner Northeast Japan Province

III. 2. 1 塊状鉱床

当鉱床区の塊状鉱床の大部分は、黒鉱鉱床と黒鉱式網状鉱床で占められている。

長年にわたつて黒鉱鉱床の研究を行なつた木下亀城³⁷⁾は、「黒鉱鉱床とは第三紀火山岩と成因的關係を有する鉱床にして、黒鉱・黄鉱・珪鉱および石膏の一種もしくは数種を産出するものである」と定義している。

黒鉱鉱石は著しく複雑な産状を示し、きわめて粒度の細かい閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄銅鉱および重晶石をおもな構成鉱物としている。

黒鉱鉱床の成因については、この鉱床が“グリーンタフ”地域に特徴的であり、また特殊な形態、産状を

示すために、古くから多くの研究者により論議されたが、木下亀城 (1944)⁴⁷⁾ が多くの鉱床の研究より、アルカリ性熱水性溶液による交代説をとつたので一時論議は終りを告げた。

近年“グリーンタフ”地域の層序学的研究が進み、黒鉱鉱床の賦存している地層の層準が主として女川階の泥岩・凝灰岩・凝灰角礫岩中であることが明らかになってきた。

また母岩の変質、粘土鉱物、鉱石の詳細な研究も数多く行なわれ、黒鉱鉱石中のコロフォラム組織や、四面銅鉱・硫砒銅鉱・ルソン銅鉱・ゲルマナイト等も発見された。黒鉱の生成の初期と末期とでは、生成の温度・圧力条件が著しく異なっている事実も認められ、その成因も再検討されるべき時期にきている。

黒鉱鉱床の分布は第1図で示されるように点在し、大揚・安部城・上北・小坂・花岡・相内・吉野・加納・黒沢等の諸鉱床が代表的である。

黒鉱式網状鉱床は、形態的には黒鉱鉱床と鉱脈鉱床の中間漸移型の鉱床である。典型的な黒鉱式網状鉱床である岩手県土畑鉱山の研究により関根良弘 (1961)⁷³⁾ らは、この型の鉱床は主として台島階上部から西黒沢階の流紋岩類、あるいはこれに由来した凝灰岩中に賦存することが多く、これより下位にある鉱床は鉱脈鉱床に漸移し、上位では黒鉱様鉱石を生成することを明らかにし、鉱床生成の場の物理的性質の差によるものとしている。

黒鉱式網状鉱床における構成鉱物は、金・銀・銅・鉛・亜鉛等の鉱物であり、重晶石・方解石などと共生しており、黒鉱鉱床のそれと類似している。また分布地域も黒鉱鉱床と密接に関係している。

III. 2. 2 鉱脈鉱床

当鉱床区の大半の鉱床は鉱脈鉱床であり、緑泥石-銅脈、銅-鉛-亜鉛脈、鉛-亜鉛脈等多種にわたっている。鉱床は女川階の層準の地層より下位の火山岩・頁岩・凝灰質岩等の裂かを充填する鉱床であり、これらの鉱床の上部で、金・銀鉱床あるいは黒鉱鉱床または黒鉱式網状鉱床に移化する例も多い。

脈石鉱物としては、石英・緑泥石・方解石を伴うことが多く、重晶石を産することもある。また菱マンガン鉱を伴う鉱脈鉱床では、基盤が古生層である場合が多い。

各種の鉱脈鉱床の例は、銅を主とする鉱床として、尾去沢・阿仁・宮田又・荒川・八総などが挙げられ、鉛・亜鉛脈では、細倉・尾太・太良・葡萄などが、銅・鉛・亜鉛脈は当鉱床区全般に広く分布している。

III. 2. 3 Xenothermal 型鉱床

足尾・西沢の両鉱山が浅所高温型の鉱床であることがみいだされて以来、東北大学・北海道大学・地質調査所の研究者により、当鉱床区の一部の鉱床が、浅所高温の条件で生成したと考えられる Buddington⁶⁾ の xenothermal 型鉱床であることが確かめられてきた。

渡辺武男・岩生周一 (1959)¹⁴⁰⁾ は xenothermal 型鉱床についてまとめ、浅岩漿系(火山底型)鉱床の特徴として説明している。すなわち、浅所に侵入した岩漿の近くでは、温度勾配が異常に急であつたために、高温鉱化作用の近くで中-低温鉱化作用が行なわれるのであろうとしている。関根良弘 (1958⁷¹⁾, 1959⁷²⁾ らは、“新第三紀完晶質岩”と xenothermal 型鉱床との関係について述べ、完晶質岩は鉱床とは直接かあるいは姉妹的な関係にあると推論した。

当鉱床区のこの型の鉱床として、足尾・西沢・立又・明又・尾太・太良・山館・大泉・日正鉱山等が挙げられる。

IV. 試料の採取・分離および分析法

鉱石試料は本研究で調査採取したものと、地質調査所標本室・鉱床部および仙台駐在員事務所で、収集保管されていたものとをあわせて使用した。

鉱石試料からの鉱石鉱物の分離は、鉱石試料を粉細大別し、30~50 mesh に粒度をそろえて双眼顕微鏡下で手選した。手選のみでは分離困難な試料については、さらに 100~150 mesh とし、スーパーパンナ、電磁式鉱物分離器およびアイソダイナミックセパレータを併用して鉱石鉱物の分離を行なつた。なお黒鉱鉱石のような微細な鉱物集合体の分離では完全に行なえなかつた試料もあつた。一部の分離試料は鉱物中に離溶鉱物を含む場合もあるが、これの除去を行なうことはできなかった。

分離試料は洗浄し、ウルトラソニック・クリーナで充分に洗って附着物を除いた後、乾燥し分析試料とし

た。

本研究でいう硫化鋇物の微量成分としては、各鋇石鋇物の結晶構造内にその鋇物の主成分金属元素を置換して入ってくる元素とともに、離溶体等として鋇石鋇物中に存在する分離困難な微細鋇物の構成元素をも含めて広義の“微量成分”と考えた。

分離した試料はメノウ乳鉢で-200 mesh によく磨り、不純物を含まない NaCl と重量比で 1 : 1 に混合し分光分析試料とした。

分析法は永続弧光法による発光分光分析で、各鋇石鋇物について下記に述べる条件で撮影および現像した。

発光および撮影条件：

使用分光器：JACO Ebert 3.4m Stigmatic Grating Spectrograph

発光法：陽極層永続弧光法

スペクトル線の次数および分解能：主として二次スペクトル (2.56A/mm) および一次スペクトル (5.12A/mm)

電圧：220 Volts dc

電流：8.0 ± 0.2 Ampares

露出時間：90 秒

スリット幅：20/1,000mm

電極：日立 “Special” Graphite 電極

電極形態：陽極一径 2.4 mm, 深さ 6.0 mm の中央孔
陰極—120° に削り尖らす

使用乾板：Kodak No. 1 Plate

現像条件：D-19 現像液, 20°C, 3 分

まずスリット高 2 mm, 上記の条件で撮影し、定性および半定量分析を行ない現出する微量成分の確認を行なつて後、7 段式階段フィルターを使用しスリット高 10 mm で定量分析用乾板を撮影した。測光は理学電機製自記式測微光度計で行なつた。

各鋇石鋇物分析のための標準試料系列の作製は、あらかじめ分光分析により、微量成分を含まない試料を選び、これに既知量の元素を加えてある NaCl と重量比で 1 : 1 に混合し、標準試料とした。閃亜鉛鋇の Fe, Mn, Cd のように常に試料中に存在している元素については、化学分析でそれらの存在量をあらかじめ確かめ標準試料とした。標準試料系列は各鋇石鋇物ごとに作製し、鋇物の違いによる誤差の起ることを防いだ。

分析にあつては、内部標準物質として特定の化合物は加えず、各鋇石鋇物の主成分元素、すなわち、閃亜鉛鋇—Zn, 黄銅鋇—Cu, Fe, 黄鉄鋇—Fe, 方鉛鋇—Pb の特定のスペクトル線を内部標準線として使用し、標準試料の各元素の分析線と比較して、それぞれ検量線を作製し、定量分析に使用した。

分析を行なつた元素は、Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe^{注1)}, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, Te, W, V の 21 元素であり、Se および Hg の分析は行なわれなかつた。取り扱つた試料の大半は、W, V の検出はみられなかつた。

定量分析に使用した各元素の分析線および定量限界値を第 2 表に示す。なおスペクトル線の波長は M. I. T. Wavelength Table⁴⁶⁾ によつた。

硫化鋇物の微量成分の分析法は、Ahrens (1950)¹⁾ により紹介されている。また Oftedal (1941)²³⁾ は閃亜鉛鋇および方鉛鋇の微量成分について分析法を検討し、Hegemann, Leybold (1953²⁷⁾, 1954²⁸⁾ 29)) は、方鉛鋇・黄鉄鋇について報告している。

本研究で行なつた分析法では、NaCl 希釈によりそれぞれの元素の揮発度の差を平均化している利点があるが、一部の元素、すなわち、As, Sb, Cd の分析線の強度を弱め、分析精度も他の元素に比較してやや悪くする欠点も生じた。しかし、NaCl 希釈は、As, Sb, Cd に与えた影響と逆の効果を、Ga, Ge, In の分析線に与え、よい結果をもたらしている。Na 塩存在における種々の元素のスペクトル線強度に及ぼす効果

注1) Fe の分析は閃亜鉛鋇のみについて行なつた。

第 2 表 各元素の分析線と定量限界値
Analytical lines and spectroscopic sensitivities

Element	Analytical line (A)	Sensitivity (ppm)	Element	Analytical line (A)	Sensitivity (ppm)
As	2349.84	50	Ge	2709.626	7
	2780.197	100	In	4511.323	10
Ag	3280.683	1		3039.356	25
	3382.891	2	Mn	2576.104	10
Bi	3067.716	5	Mo	3170.347	1
	2989.029	25		3158.165	5
Cd	3261.057	10	Ni	3414.765	2
	2288.018	10		3492.956	5
Co	3453.505	3	Pb	2833.069	10
	3405.120	5	Sb	2311.469	25
Cu	3273.962	1	Sn	2839.989	7
Ga	2943.637	2		3175.019	10
	2944.175	10	Tl	2767.87	2
Ge	2651.178	3	Te	2385.76	

については、Strock (1945)⁷⁷⁾ により指摘されている。

Ge 2651 A の分析線は、鉛の存在で 2648 A 付近の PbCl 帯スペクトルの影響を受けるため、方鉛鉱の分析には使用できないので、Ge 2709 A を分析線として使用した。

In の分析線として二次スペクトルのスペクトル線の多くが他の元素の妨害をうけるので、一次スペクトルの In 4511 A を分析線とした。

Se については最も高感度のスペクトル線が短波長域にあり、この波長域に特性をもつ乾板が得られなかつたために、分析を行なうことができなかった。

この分析法での各元素の分析精度は、それぞれの元素により異なるが、一般に標準偏差 10 % 以内である。しかし、As, Sb, Cd では標準偏差は他の元素に比較して高く、10%± を示している。

鉱物別の差異は、方鉛鉱で定量限界値がやや低くなる他は、大きな違いはない。

V. 鉱石鉱物の微量成分の統計的考察

東北日本内帯鉱床区の多くの鉱床から採取された鉱石試料より分離し、分光分析法により微量成分の分析を行なった各鉱石鉱物について、微量成分分析結果を統計し、2, 3 の考察を行なった。鉱石鉱物としては、閃亜鉛鉱・黄銅鉱・黄鉄鉱および方鉛鉱を研究の対象としている。

当鉱床区の鉱石鉱物の統計結果を Fleischer (1955)¹⁴⁾ により総括された結果と比較することにより、この鉱床区における各鉱石鉱物の微量成分分布の特徴を明らかにし、次いで、この鉱床区の鉱床群を鉱床の形態により分類し、それぞれの形態の鉱床での各鉱石鉱物の微量成分の分布および挙動を多くの分析結果を統計し検討した。

取り扱った試料数は、閃亜鉛鉱 366, 黄銅鉱 579, 黄鉄鉱 432, 方鉛鉱 146 である。

V. 1 Fleischer の総括結果との比較

当鉱床区の各鉱石鉱物の微量成分の統計結果を、1955 年までに行なわれた硫化鉱物の微量成分の研究およ

び分析結果を総括し考察した Fleischer の総括結果と比較するために、それぞれについて各鉱石鉱物の微量成分含量の頻度分布図を示した。

V. 1. 1 閃亜鉛鉱

当鉱床区の閃亜鉛鉱と Fleischer の総括結果の統計結果を頻度分布図で示した (第2図)。

第2図からみられることは、2, 3の元素を除いてはその分布には大差はない。すなわち、Ga, Mn, Cd, Ag はいずれも高い頻度分布を示し、Ge, In, Sn, Co がこれに次いでいる。

最も大きな相違点としては、当鉱床区の閃亜鉛鉱中には、Ni および Tl が全く検出されず、Bi の頻度分布が高いことが挙げられる。また、Mo については、Fleischer の総括結果では分析例が乏しいためにまとめられておらず比較できなかつた。

なお ZnS を主成分とする鉱物には、繊維亜鉛鉱 (wurtzite)、シャーレンブレンド (schalenblend)、閃亜鉛鉱 (sphalerite) があり、Fleischer の総括結果ではこれらを区別して統計しているが、当鉱床区では繊維亜鉛鉱、シャーレンブレンドの産出が少ないので、第2図ではこれらを一括して閃亜鉛鉱として統計した。

繊維亜鉛鉱、シャーレンブレンドの微量成分分布の特徴は、As, Sb, Ge, Ga 含量が高く、当鉱床区における塊状鉱床とくに黒鉛鉱床の閃亜鉛鉱のそれと似ている。

V. 1. 2 黄銅鉱

Fleischer の総括結果でみられるように、黄銅鉱の微量成分についての分析例、研究の数は著しく少ない。

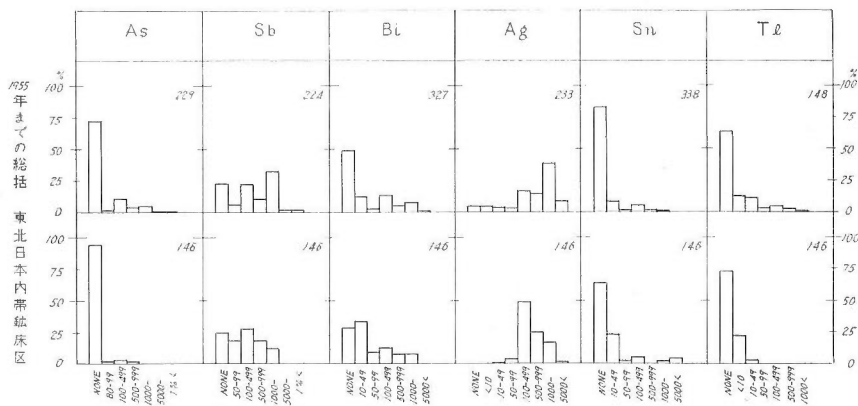
当鉱床区 579 個の黄銅鉱の統計結果を、頻度分布図をつくり Fleischer の総括結果と比較したのが第3図である。総括結果に示されている元素は、In, Sn, Ni, Co, Ag, Mn のみであり、また統計個数も約 30 で著しく少ない。

当鉱床区の黄銅鉱の結果をこれと比較して顕著に指摘されることは、Ni および Co の頻度分布がきわめて低く、とくに Ni は全く検出されないこと、および Sn, In の頻度分布がやや低含量部に偏よつてきていることである。また当鉱床区の大半の鉱床が浅成低温型の鉱床であるにもかかわらず、黄銅鉱には Bi の検出頻度が高い。

V. 1. 3 黄鉄鉱

第4図で示した頻度分布図から明らかなように、当鉱床区の黄鉄鉱では、この鉱物で最も特徴的である Ni および Co 含量がきわめて低いことが大きな特徴となつている。また Bi の頻度分布がやや高い点は黄銅鉱の場合とよく似ている。As, Sb, Sn, Tl については大差はない。

V. 1. 4 方鉛鉱



第5図 方鉛鉱の微量成分頻度分布図、東北日本内帯鉱床区と Fleischer の総括結果との比較

Frequency distribution diagram of minor elements in galena from Inner Northeast Japan Province and the Fleischer's summary data

方鉛鉱の微量成分は、上述の3鉱物の場合と全く異なり、Ag, Sb, Bi を主とし、As, Sn, Tl がこれに次いでいる。

第5図で示すように、Fleischer の総括結果と当鉱床区の方鉛鉱の結果とを比較すると、当鉱床区の方鉛鉱は、Ag, Sb 含量がやや低く Bi 含量は高い。その他の元素では、As, Tl がやや低い頻度分布を示している。これら各鉱石鉱物の微量成分の頻度分布図から、微量成分分布の特徴を挙げれば次のとおりである。

(1) 当鉱床区の閃亜鉛鉱・黄銅鉱・黄鉄鉱を通じて、Ni および Co、とくに Ni 含量が著しく低い。Ni, Co の最も入り易い黄鉄鉱でとくにこの特徴が顕著である。

(2) 各鉱物は全般的に Bi の頻度分布が高い。

(3) Mo が各鉱物に相当量認められる。

V. 2 鉱床の形態による差異

当鉱床区の諸鉱床をその形態により、塊状鉱床と鉱脈鉱床とに分類し、塊状鉱床はその大半を占める黒鉱鉱床と黒鉱式網状鉱床に、鉱脈鉱床では形態による分類とはならないが、浅所高温の条件で生成したと考えられているいわゆる“xenothermal 型鉱床”^{注2)}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、これらの鉱床における各鉱石鉱物の微量成分の分布および挙動を検討した。

V. 2. 1 閃亜鉛鉱

第6図は当鉱床区の閃亜鉛鉱の微量成分の鉱床の分類に従っての頻度分布図である。この図から明らかにように微量成分の分布はそれぞれの鉱床の型により異なり、微量成分の分布および挙動が鉱床の生成条件と関係のあることを暗示している。

Xenothermal 型鉱床（足尾・尾太・太良・立又・明又・日正・大泉等の各鉱床）の閃亜鉛鉱では、Fe, Mn, Co, As, Bi, In および Sn 含量が他の鉱床に比較して高く、逆に Sb, Ge, Ga, Tl, Mo などの元素群は著しく低含量を示している。

Kullerud は、FeS-ZnS 系の状態図の解析より、磁硫鉄鉱と共生する閃亜鉛鉱の Fe 含量は生成温度に比例し地質温度計として使用し得ると述べ⁴¹⁾、磁硫鉄鉱と共生していない場合でも（例えば ZnS-FeS₂ 系、ZnS-CuFeS₂ 系）、硫黄蒸気分圧を考慮に入れれば、閃亜鉛鉱の Fe 含量は相対的ではあるが、生成温度と比例すると考えた⁴²⁾。そして Fe と相関関係を示す元素として、Mn, Sn, Co を挙げ、これらの元素は溶液中で ZnS と平衡関係にあつたのであろうと推論している。

Stoiber, Warren および Thompson, Schroll, Shazly などは、分析結果の統計と鉱床とを結び付け、中-高温生成鉱床の閃亜鉛鉱では、Fe, Co, In, Sn 含量が高いことを明らかにしている^{13) 69) 70) 75) 76) 101)}。

当鉱床区の xenothermal 型鉱床の閃亜鉛鉱の微量成分の分布は、中-高温生成の閃亜鉛鉱の一般的特徴と一致している。

その他の鉱脈鉱床の閃亜鉛鉱では、xenothermal 型鉱床のもので濃縮している Fe, Co, Bi, In および Sn 含量はいずれも減少して微量成分に乏しくなり、塊状鉱床ではこれらの元素はさらに低含量を示している。ただし、As のみは、塊状鉱床でふたたび高含量となつている。ところが鉱脈鉱床でほとんど含まれていない元素群が、塊状鉱床の閃亜鉛鉱で著しく濃縮している。Sb, Ge, Ga, Mo がこれである。

Stoiber は低温生成鉱床の例として、Mississippi Valley の鉛-亜鉛鉱床の閃亜鉛鉱に Ge, Ga が濃縮していることから、熱水性溶液からの鉱石鉱物の分別沈殿のさいに、低温で Ge, Ga は閃亜鉛鉱に分配されると結論した。この結果は多くの研究者により低温型の閃亜鉛鉱の例として利用されてきたが、最近、これらの鉱床の成因について、多くの研究が行なわれ、熱水性鉱床か堆積性鉱床か論議され、硫黄同位元素比などからは堆積性鉱床の可能性が強くなつている³²⁾。この結果、低温生成の閃亜鉛鉱中に Ge, Ga が濃縮し

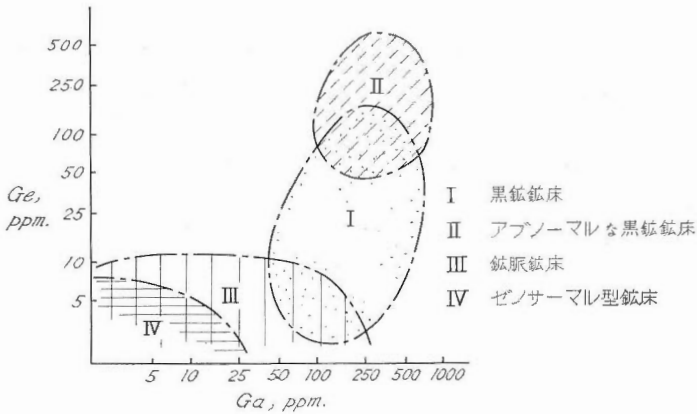
注2) Buddington の熱水性鉱床の分類による“xenothermal deposit”である。本研究では xenothermal 型鉱床は鉱床中に高温生成鉱物（輝砷鉛鉱・磁硫鉄鉱・黄銅鉱・磁鉄鉱等）が発見され、鉱石組織としては鉱石鉱物中に高温型構造（閃亜鉛鉱中の規則正しく配列する懸滴状黄銅鉱、黄銅鉱中の星状閃亜鉛鉱微晶、懸滴状黄銅鉱中でのキューバナイト様鉱物の葉片状溶離等）がみいだされる鉱床をいい、その他の鉱床とは、これらの特徴を示さない鉱床をいつた。

しかし、その他の鉱脈鉱床の中には鉱石研究の結果、xenothermal 型鉱床の中にはいる鉱床発見の可能性もある。塊状鉱床については、鉱石研究が充分でないので、この中に含めていない。

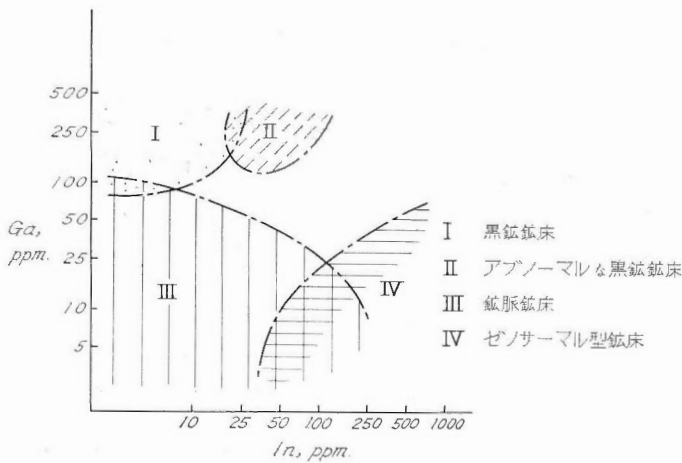
ている機構も再検討されねばならない。

当鉛床区の塊状鉛床とくに黒鉛床の閃亜鉛鉱に Ge, Ga さらに As, Sb, Mo が濃縮している事実は注目すべきである。

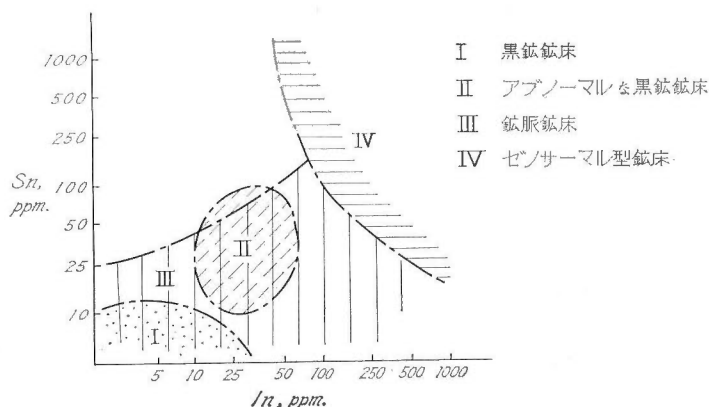
このように当鉛床区の閃亜鉛鉱では、鉛脈鉛床とくに xenothermal 型鉛床では、Bi, In, Sn および Fe 含量が高く、塊状鉛床では、Ge, Ga, As, Sb, Mo 含量が高い。これらの微量成分相互の関係、とくに塊状鉛床で濃縮する Ge と Ga, xenothermal 型鉛床で高含量を示す In と Sn, および Ga と In との関係を一各分析結果より点示し鉛床の形態別に分類すれば、その鉛床別の分布域は第 7, 8, 9 図のように規則的に示される。



第 7 図 閃亜鉛鉱の Ge と Ga 含量との関係 (東北日本内帯鉛床区)
Relationship between Ge and Ga contents in sphalerite from Inner Northeast Japan Province



第 8 図 閃亜鉛鉱の Ga と In 含量との関係 (東北日本内帯鉛床区)
Relationship between Ga and In contents in sphalerite from Inner Northeast Japan Province



第 9 図 閃亜鉛鉱の Sn と In 含量との関係 (東北日本内帯鉛床区)

Relationship between In and Sn contents in sphalerite
from Inner Northeast Japan Province

Ge—Ga の関係 塊状鉛床とくに黒鉛床の閃亜鉛鉱では一般に Ge, Ga 含量は高いが, その中でも一部の黒鉛床では Ge, Ga 含量が著しく高く, その他の黒鉛床および黒鉛式網状鉛床の閃亜鉛鉱と区別される。これらの黒鉛床としては, 青森県上北鉛山上ノ沢鉛床の黒鉛礫状鉛, 下北半島の西又・蛸崎・大揚・安部城の各黒鉛床が挙げられ, アブノーマルな黒鉛床と仮称した。アブノーマルな黒鉛床の閃亜鉛鉱の微量成分の特徴としては, Ge, Ga とともに As, Sb, Mo 含量もその他の黒鉛床のそれに比べて高く, また Bi, In, Sn, Co も検出頻度が高い。

第 7 図の I, II は黒鉛床の閃亜鉛鉱の Ge—Ga 関係を示す。また IV は xenothermal 型鉛床の分布域を示している。すなわち, Ge, Ga 含量は低く, III のその他の鉛脈床では, Ge 含量は IV と同様に低いが, Ga 含量は xenothermal 型鉛床と塊状鉛床との中間的位置を占めている。

鉛脈床の閃亜鉛鉱の大部分は, Ge 含量は 10 ppm 以下であり, Ge—Ga 関係においては Ga 含量が変化するのみである。

In—Sn の関係 第 8 図で明らかなように鉛脈床とくに xenothermal 型鉛床の閃亜鉛鉱では, In および Sn 含量が著しく高く, その他の鉛脈床では漸減し, 塊状鉛床 (I) ではほとんど含まれていない。ところがアブノーマルな黒鉛床 (II) の閃亜鉛鉱では, In, Sn 含量が一般の黒鉛床と比較して高く, 特殊な分布域を占めている。In はそれ自身の鉛物につくらないが, Sn との化学的性質の類似により, 錫鉛物中に Sn を置換して容易に入り, また鉛物中の微量成分としても, In と Sn 含量間には相関関係を示している²¹⁾。

Ga—In の関係 一般に塊状鉛床の閃亜鉛鉱で高含量を示す Ga と, xenothermal 型鉛床の閃亜鉛鉱に濃縮する In とでは, 当然逆相関関係を示す (第 9 図)。アブノーマルな黒鉛床の閃亜鉛鉱 (II) では, その他の黒鉛床に比べて In 含量が高い。

これら閃亜鉛鉱の微量成分の頻度分布図および Ge—Ga, In—Sn, Ga—In の関係図から, 閃亜鉛鉱の微量成分が鉛床の形態により明瞭な差異のあることを示し, これは閃亜鉛鉱の生成条件と微量成分含量との間に関連性のあることを示唆している。

また塊状鉛床でアブノーマルな黒鉛床と仮称した鉛床の閃亜鉛鉱では, その他の黒鉛床でほとんど含まれていない Bi, In, Sn 含量が高く, しかも黒鉛床に特徴的な元素の濃縮もまた著しく, 特殊な生成条件が予想される。

V. 2. 2 黄銅鉛

黄銅鉛の微量成分と鉛床の形態の差異による関係を頻度分布図で第 10 図に示した。図にみられるように,

閃亜鉛鉱の場合と同じく、鉱脈鉱床とくに xenothermal 型鉱床の黄銅鉱では As, Bi, In, Sn 含量が高く、その他の鉱脈鉱床ではこれらの元素は漸減する。しかし、鉱脈鉱床のなかで銅-緑泥石脈の鉱床で、Bi 含量の高い黄銅鉱を産する例が多く、また蒼鉛鉱物の共生の例も多い。宮田又・小真木（秋田県）、和賀地域の銅鉱床（岩手県）、八総（福島県）などがこの例である。

塊状鉱床の黄銅鉱ではこれら鉱脈鉱床で濃縮する元素群はほとんど認められず、Sb, Ge, Mo, Tl の濃縮が起り、As はふたたび高含量を示し、これらの元素の濃縮は黒鉱鉱床とくに著しい。

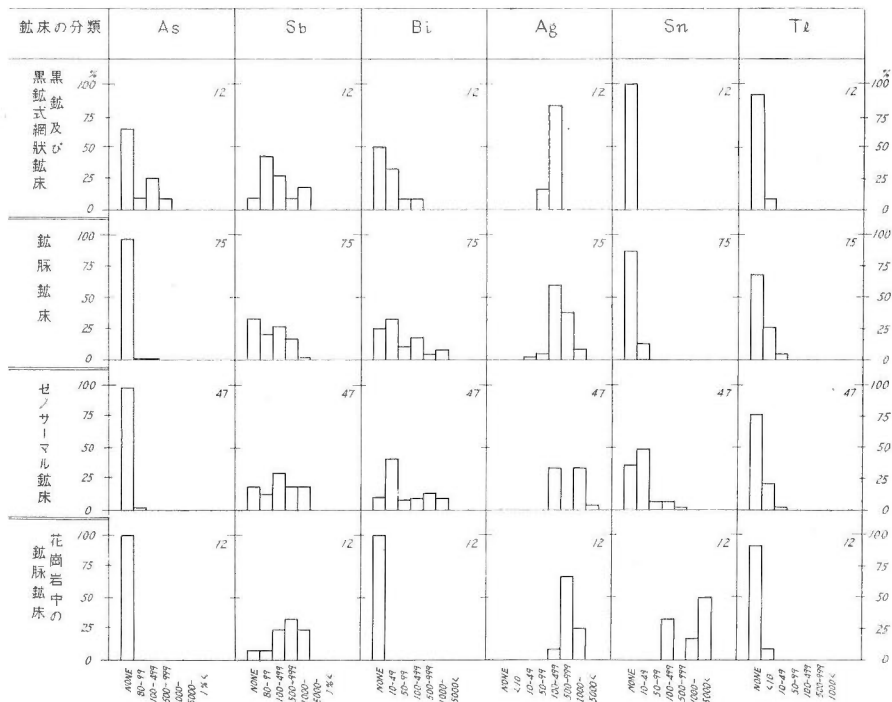
黄銅鉱えの微量成分の分配は、2, 3 の元素を除いては閃亜鉛鉱と類似しているが、その含量は、Bi, As を除いて閃亜鉛鉱中よりも低いことが普通である。第 11 図は xenothermal 型鉱床である青森県尾太鉱山の尾太本鑛産の閃亜鉛鉱と黄銅鉱の微量成分を比較した。

V. 2. 3 黄鉄鉱

第 12 図に示されるように、黄鉄鉱の微量成分は、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。

一般に黄鉄鉱中には Ni および Co が特徴的に濃縮し、Ni/Co 比より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 および Co 含量は著しく低含量である。

塊状鉱床では、鉱脈鉱床で検出される元素群の濃縮はみられずこれらは乏しくなるが、Sb, Mo, Tl が濃縮している。Tl が高含量を示すのは、低温で膠状沈殿により生成したと考えられるコロフォオルム組織を示す黄鉄鉱が大部分を占め、Lorandite ($Tl_2S \cdot As_2S_3$), Vrbaite ($Tl_2S \cdot 2As_2S_3 \cdot Sb_2S_3$) などの Tl, As, あるいは Tl, As, Sb の硫酸鉱物共生の可能性があるが、現在までこれらの鉱物は確認されていない。この例としては多くの黒鉱鉱床の黄鉄中の黄鉄鉱にみられ、その他の鉱床では土畑（岩手県）、湯ノ原（宮城県）、八総木戸（福島県）などの諸鉱床が挙げられる。



第 13 図 鉱床の分類別、方鉛鉱の微量成分頻度分布図（東北日本内帯鉱床区）

Frequency distribution diagram of minor elements in galenas from ore deposits of various types in Inner Northeast Japan Province

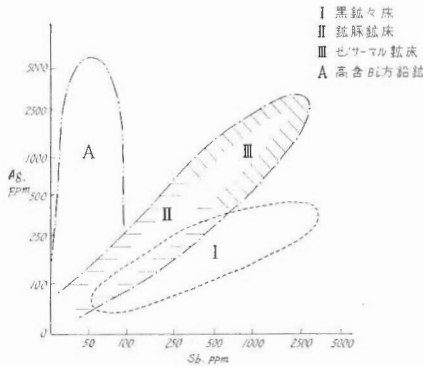
V. 2. 4 方鉛鉱

鉱床の形態による差異は、他の3鉱物ほど明確ではないが、脈状鉱床とくに xenothermal 型鉱床の方鉛鉱では、Ag, Sb および Sn 含量が高く、その他の脈状鉱床ではこれらの元素は漸減してくる。塊状鉱床ではさらに減少するが、Sb はふたたび高含量を示す (第13図)。

Bi はその検出頻度が、黒鉱鉱床 50.0%, 脈状鉱床 74.8%, xenothermal 型鉱床 89.4% である。しかし Bi 含量の高い方鉛鉱は一般に脈状鉱床に多く産する。すなわち、高含 Bi 方鉛鉱を産するのは、鉛山・旭台・松葉 (秋田県), 八総赤倉 (福島県) などの諸脈状鉱床が挙げられる。

当鉱床区の方鉛鉱の微量成分については、高橋清・伊藤司郎 (1959, 1961⁹³⁾) により研究され、方鉛鉱の主要な微量成分である Ag, Sb, Bi 含量と鉱床との関係を明らかにした。すなわち、方鉛鉱の Ag, Sb, Bi 含量相互の関係を第14, 15, 16図に示している。

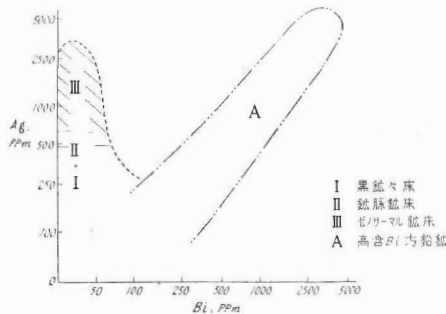
Ag-Sb の関係 方鉛鉱の Sb, Ag 含量はほぼ相関し、xenothermal 型鉱床では、Ag, Sb 高含量域に分布し、その他の脈状鉱床では漸減している塊状鉱床とくに黒鉱鉱床の方鉛鉱は Ag 含量が低いにもかかわらず、Sb 含量が高くこの型の鉱床の方鉛鉱の一つの特徴となつている。また、Sb 含量が低いにもかかわらず、Ag 含量がきわめて高い方鉛鉱が、Ag-Sb 図で特殊な分布域を示している。これはさきに述べた高含



第14図 方鉛鉱の Ag と Sb 含量との関係 (東北日本内帯鉱床区)

I では Mo, III では Sn, A では Tl が大部分の試料に検出される。

Relationship between Ag and Sb contents in galena from Inner Northeast Japan Province



第15図 方鉛鉱の Ag と Bi 含量との関係 (東北日本内帯鉱床区)

I では Mo, III では Sn, A では Tl が大部分の試料に検出される。

Relationship between Ag and Bi contents in galena from Inner Northeast Japan Province

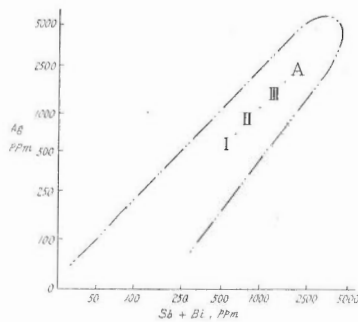
Bi 方鉛鉱で、方鉛鉱中の Bi も Ag と相関するために、このような分布域を示すのである。このような高含 Bi 方鉛鉱は鉱脈鉱床に多くみいだされ、塊状鉱床および xenothermal 型鉱床では少ない (第 14 図)。

第 15 図の Ag—Bi の関係、第 16 図の Ag—Sb+Bi の関係もほぼ同様の意味を示している。

一般に、xenothermal 型鉱床の方鉛鉱では大半の試料に Sn が検出され、黒鉱鉱床のものには Mo の存在が普通である。また、高含 Bi 方鉛鉱では Bi と比例して 50 ppm 以下ながら Tl がみいだされることが多い。

これらの統計結果から鉱石鉱物の微量成分の分布と鉱床の形態との関係は次のようにまとめられる。すなわち、鉱脈鉱床と塊状鉱床とでは各鉱石鉱物の微量成分の分布に著しい差異がある。

鉱脈鉱床 とくに xenothermal 型鉱床では、In, Sn, Bi, Co などの元素が濃縮し、その他の鉱脈鉱床ではこれらの元素の含量は次第に減少し、塊状鉱床ではほとんど認められない。各鉱石鉱物別にみれば、閃



第 16 図 方鉛鉱の Ag と Sb+Bi 含量との関係
(東北日本内帯鉱床区)

Relationship between Ag and Sb+Bi contents in galena
from Inner Northeast Japan Province

亜鉛鉱・黄銅鉱では In, Sn, Bi, Co が、黄鉄鉱でも元素の濃縮の度合いは異なるが上述の 2 鉱物とほぼ同様であり、方鉛鉱では、Ag, Sb および Sn が濃縮するのが、xenothermal 型鉱床の特徴となつている。

塊状鉱床 鉱脈鉱床ではほとんど認められない Sb, Ge, Ga, Mo, Tl, (As) が塊状鉱床の各鉱石鉱物に濃縮している。鉱物別には、閃亜鉛鉱では As, Sb, Ge, Ga, Mo が、黄銅鉱では As, Sb, Ge, Mo, Tl が、黄鉄鉱では As, Sb, Mo, Tl が濃縮しており、方鉛鉱では Sb, Mo の含量が高い。

V. 3 各鉱石鉱物への元素の分配

熱水性鉱床において、鉱石鉱物が鉱液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、また沈殿時の鉱液の物理的・化学的条件の違いに従い、微量成分元素群は最も入り易い鉱物中に入ると考えられている。

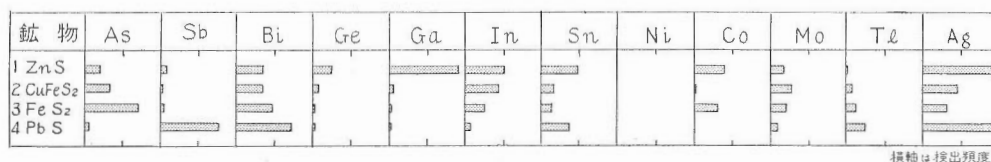
Goldschmidt²¹⁾ により総括されているように、鉱物あるいは化合物の主成分元素の原子価およびイオン半径の類似している元素は、その鉱物あるいは化合物中に主成分元素を置換して入ることはよく知られており、閃亜鉛鉱の Fe, Cd, Co など、黄鉄鉱の Ni, Co などがこのよい例である。

また閃亜鉛鉱のようにその結合形式が四面体ダイヤモンド型である鉱物では、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ることは、Pauling⁶⁴⁾ により示唆された。各元素の原子価、イオン半径、共有結合半径を第 3 表に示す。原子価半径は Ahrens (1952)²⁾、共有結合半径は Pauling (1940)⁶⁴⁾ によつた。

第 3 表 イオン半径および共有結合半径
Apparent ionic and covalent radius of some elements from
Ahrens (1952) and Pauling (1940)

Element	Ionic radius (A)		Covalent radius (A)	Element	Ionic radius (A)		Covalent radius (A)
	Valence	Radius			Valence	Radius	
As	3	0.58	1.21	Mo	4	0.70	1.38
	5	0.46	—		6	0.62	—
Bi	3	0.96	1.46	Ni	2	0.69	1.39
Cd	2	0.97	1.48	Pb	2	1.20	1.46
Co	2	0.72	1.32	S	-2	1.84	1.04
Cu	1	0.96	1.35	Se	-2	1.98	1.17
	2	0.72	—		Sb	3	0.76
Ga	3	0.62	1.26	Sn	2	0.93	1.42
Ge	2	0.73	1.22	Ag	4	0.71	1.40
	4	0.53	—		1	1.26	1.53
Fe	2	0.74	1.23	Te	-2	2.21	1.37
	3	0.64	—		Tl	1	1.47
In	3	0.81	1.44	W	3	0.95	1.47
Hg	2	1.10	1.48		6	0.62	1.44
Mn	2	0.80	—	Zn	2	0.74	1.31

当鉱床区各鉱石鉱物への元素の分配を明らかにするために、それぞれの微量成分の検出頻度を横軸にとり図示した (第 17 図)。



第 17 図 各鉱石鉱物への元素の分配 (東北日本内帯鉱床区)

Ratios of distribution of minor elements in sphalerite, chalcopyrite, pyrite and galena from Inner Northeast Japan Province

閃亜鉛鉱

閃亜鉛鉱には、Ge, Ga, In, Sn, Cd, Fe, Co, Mn が最も入り易い。Cd はほとんど完全に閃亜鉛鉱に分配され、他の鉱物中に入り得ないので第 17 図に示さなかつた。これらの元素のうち、Cd, Ge, Ga は閃亜鉛鉱に大部分分配されているが、これはさきに述べた閃亜鉛鉱の結晶化学的特性に基づいている。すなわち、 Zn^{2+} と原子価とイオン半径の類似により、Fe, Co, Cd が、共有結合半径の類似により、Ge, Ga, In, Sn が閃亜鉛鉱に入り、この中でも、Cd, Ge, Ga がとくに完全に分配されることを示している。Sn について、Oftedal (1952)⁵³⁾ は、Norway 産の硫化鉱物について検討し、閃亜鉛鉱よりも方鉛鉱に分配され

易いと述べ、また Co は黄鉄鉱に最も入り易いことを明らかにした。

黄銅鉱

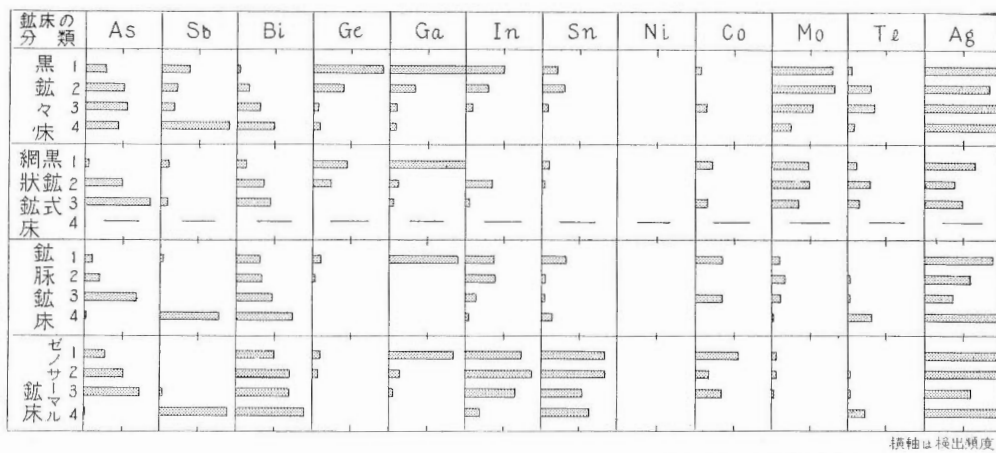
黄銅鉱は閃亜鉛鉱と類似の結合形式をもち、主成分元素である Cu, Fe との共有結合半径の類似により、また原子価、イオン半径の類似により、微量元素元素が入ることが期待される。しかし、黄銅鉱えの元素の分配は、第 17 図から明らかなように、As, Bi, In, Sn および Mo 以外の元素はほとんど分配されておらず、Mo が他の鉱物に比べて最も分配され易いほかは、他の元素群の分配濃縮は顕著ではない。さきに述べたように、黄銅鉱の微量元素の研究はきわめて少なく、微量元素の分配についてもほとんど知られていない。

黄鉄鉱

黄鉄鉱は一般に、As, Ni, Co および Mn が分配され易く、これを用いてその成因を論じている場合が多いが、当鉱床区の黄鉄鉱には、As 以外の他の元素の分配は顕著ではない。Ni および Co 含量が黄鉄鉱中できわめて低いことは、当鉱床区の鉱床を形成した鉱液中にこれらの元素が著しく乏しかつたことを示唆している。

方鉛鉱

方鉛鉱の微量元素として、Ag, Sb, Bi が最も分配され易いことは第 17 図から明らかであり、Sn, Tl も比較の方鉛鉱に分配され易いことを示している。Van Hook¹⁰⁰⁾, Wernick¹⁰⁵⁾ の熱実験の結果から明らかなように、Ag, Sb, Bi の Pb との化学的性質の類似から、容易にこれらの硫化鉱物、硫酸鉱物が方鉛鉱と固溶体をつくっていることからこの事実を示している。



第 18 図 鉱床の分類別、各鉱石鉱物えの元素の分配 (東北日本内帯鉱床区)
Ratios of distribution of minor elements in sphalerite, chalcopyrite, pyrite, and galena from ore deposits of various types in Inner Northeast Japan Province

このように当鉱床区各鉱石鉱物えの元素の分配の度合いを多くの分析結果から示したが、同じ鉱物でもその生成条件の違いにより元素の分配の度合いも異なってくる。

鉱床を形態により分類し、それぞれの鉱床での各鉱物えの元素の分配を第 18 図で示し、条件の違いで、分配の度合いが異なることを明らかにした。

塊状鉱床とくに黒鉄鉱床では、As はどの鉱物えも分配され、Mo, Tl は鉱物により分配の度合いが異なっている。鉱脈鉱床とくに xenothermal 型鉱床では、Bi, In, Sn はどの鉱物にも検出される。しかし、これら元素の濃縮の度合いは各鉱物により異なっている。鉱脈鉱床における Ge, Mo など、塊状鉱床における Bi, In, Sn などのように、どの鉱物えもほとんど分配されていない元素は、鉱物の沈殿生成のさいに、鉱液中にこれらの元素が含まれていなかったか、沈殿時の条件では、分別分配されずに鉱液中に残ったかの

いずれかであろう。また Ni, W のように、塊状鉱床・鉱脈鉱床のいずれにもほとんど分配されていない元素は、これらの鉱床生成時には、ほとんど鉱液中に含まれていなかったことを示している。

V. 4 統計的結果の検討

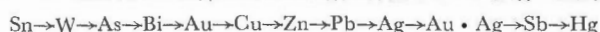
当鉱床区の鉱石鉱物の微量成分の分布および挙動は、その統計的な取り扱いにより次のような特徴が明らかになった。

- (1) 一般に Ni, Co 含量が低い。
- (2) Bi 含量がやや高い。
- (3) 鉱床の形態により、すなわち、鉱脈鉱床と塊状鉱床とでは、微量成分の分布は著しく異なる。
- (4) 各鉱物への微量成分の分配は、それぞれの鉱物の結晶化学的特性に従って規則的である。

これらの特徴について、その原因を確かめるためにそれぞれの鉱床の地質的環境等を考慮に入れて、2, 3の検討を行なった。

当鉱床区の大部分の鉱床は、さきに述べたように新第三紀中新世の地殻変動に伴ない、激しい火山活動が繰り返して起こり、その活動の一部として生成され、いわゆる浅岩漿系（火山底型）の鉱床が大部分を占めていると考えられている¹⁰⁴⁾。

深成岩漿系の鉱床では、その深度により生成温度は高くなり、深度が浅くなるとともに、低温生成の鉱床を形成する。この場合、鉱液よりの鉱石鉱物の沈殿およびこれに伴う元素の分配は比較的完全に行なわれるとされ、Emmons はこれらの鉱床における元素の分配あるいは鉱物の生成順序が、



となることを世界的傾向として認めている^{10) 11) 12)}。

ところが当鉱床区の多くの鉱床のように浅岩漿系の鉱床である場合には、鉱床の生成深度は浅く、源岩漿の近くではその温度勾配が急となるために、高温-低温鉱物共生を示す浅所高温の条件で生成したと考えられる xenothermal 型鉱床を形成し、源岩漿から離れるに従って温度勾配が緩やかになり、低温生成の鉱床を形成したものと考えられている。このために、浅岩漿系鉱床の場合、深成岩漿系鉱床と異なつて、比較的短い鉱液の通過径路の間で、鉱液からの鉱石鉱物の分別沈殿や、これに伴う元素の分別分配が行なわれる可能性が強い。そのために、一部の鉱床では高温-低温鉱物共生が起こり、これに伴って深成岩漿系鉱床では、中-高温生成鉱床の鉱物中に濃縮している In, Sn, Bi などの元素をも濃縮する。xenothermal 型鉱床の多くの鉱石鉱物は、鏡下で高温型組織を示すとともに、微量成分として、In, Sn, Bi などの元素を濃縮しているのはこのような理由によるのであろう。その他の鉱脈鉱床では、次第に鉱液の温度が低下し、温度勾配が緩やかになるために、鉱液の通過過程で、これらの元素は分別分配により除去され、この型の鉱床では、鉱石鉱物中に微量成分含量が低くなつてきている。しかも、鉱液の通過径路が短かいために、鉱液からの鉱物の分別沈殿に伴う元素の分別分配は完全には行なわれず、xenothermal 型鉱床以外の鉱脈鉱床の各鉱石鉱物中に、In, Sn, Bi が比較的高い頻度で検出されるのも、この分別分配が条件によつては完全に行なわれないことを示している。とくに鉱脈鉱床の中で相対的に最も深い銅-緑泥石脈型の鉱床で、Bi が高い頻度を示し、また In, Sn も検出されることが多く、また蒼鉛鉱物の共生もみいだされているのも^{59) 66) 95)}、上述の考えで説明される。

塊状鉱床とくに黒鉱鉱床では、これら Bi, In, Sn の各鉱物中への濃縮はほとんど見られない。これは塊状鉱床生成時には、鉱液中にこれらの元素が著しく乏しくなつていたことを示している。すなわち、塊状鉱床は当鉱床区内の鉱床では相対的に最上位に位置し、鉱液の通過過程でのこれらの元素の分別分配がほぼ完全に行なわれたために起こつた現象であろう。しかし、さきにアブノーマルな黒鉱鉱床と仮称した青森県上北鉱山上ノ沢鉱床、大揚・西又・蛸崎・安部城などの下北半島の黒鉱鉱床群の各鉱石鉱物中にはこれらの元素がかなり高含量を示し、これらの元素の分別分配が完全には行なわれない状態で、鉱床が生成したことを示唆している。

鉱脈鉱床では各鉱石鉱物中に検出されず、分別分配の行なわれなかつたと考えられる元素群、Sb, Ge,

Ga, Mo, Tl が塊状鉱床で著しく濃縮し, As もふたたび高含量を示している。これらの元素群はいずれも原子価, イオン半径, 共有結合半径などの化学的性質が, 主要鉱石鉱物の主成分元素と異なるために, 鉱液の通過径路における鉱物の沈殿に伴う元素の分別分配があまり行なわれず, そのためにこれらの元素は鉱液に残り, 塊状鉱床を形成する段階ではじめて鉱石鉱物とともに分別分配されたものと考えられる。

多くの硫化鉱物の微量成分の研究者は, 低温生成の鉱床に, Ge, Ga, Sb, As が濃縮することを述べている。しかし, Mo を含めて, これらの元素がなぜ塊状鉱床にのみ濃縮しているかについては, 十分な解決は与えられていない。これを解決するためには, 詳細な鉱床学的研究, 鉱石の観察, 地質環境の解明等の地質的因子を総合し, さらに鉱床の生成条件を推定するための物理化学的考察を行なつてはじめて推論し得る。

当鉱床区の各鉱石鉱物中には著しく Ni, Co 含量が低いことが指摘された。

Carstens^{7) 8) 9)}, Bjørlykke³⁾ らは Norway 産黄鉄鉱について, Ni, Co 含量と黄鉄鉱の生成環境を検討し, 熱水性鉱床の黄鉄鉱では, Co/Ni 比は 20 : 1 ~ 30 : 1 となり, 生成温度が下るとともに Co 含量は著しく減少し, 100 ppm Co 以下となることを明らかにした。

当鉱床区の黄鉄鉱の Co 含量は 50 ppm 以下であり Ni は 5 ppm 以下であることは, Norway の例と比較すれば, 低温生成の熱水性鉱床であると推論される。

またさきに述べたように当鉱床区の諸鉱床は, 火山活動とくに酸性岩の活動に基づいて生成したものと考えられる。

これら酸性岩から由来する揮発性成分として, Ni および Co 含量がきわめて低いことは, 高橋清・小穴進也(1957)⁸⁰⁾ により北海道昭和新山の石英安山岩の活動に由来する揮発性成分(火山ガス)の分析で確かめられている。

当鉱床区の鉱床を形成した鉱液中には, 上記の理由で, Ni および Co 含量が低かつたものと推定され, そのためにどの形態の鉱床でも各鉱石鉱物中に Ni および Co, とくに Ni 含量がきわめて低含量を示すものと考えられる。

VI. 形態を異にする個々の鉱床についての検討

当鉱床区の各鉱石鉱物の微量成分含量を定量し, その分析結果を統計することにより, 微量成分分布の特徴, 鉱床の形態のちがいによる微量成分の規則的变化, 各鉱石鉱物への元素の分配の問題を明らかにした。

しかし, 個々の鉱床の種々の産状を示す鉱石鉱物の微量成分の分布, 挙動については, 統計的考察からは明らかにはならないので, 個々の形態の異なる鉱床についての検討を行なつた。

鉱脈鉱床とくに xenothermal 型鉱床については, すでに青森県尾太鉱山⁹⁴⁾, 山形県大泉鉱山⁹⁵⁾ の例について報告したが, 本研究ではわが国の xenothermal 型鉱床で, 生野・明延・紀州の各鉱山とならんで最も典型的な例である栃木県足尾鉱床について検討した。

その他の鉱脈鉱床では, 多くの型の鉱脈鉱床の分布しているいわゆる“新庄—玉造鉱化帯”を例にとり, 塊状鉱床のうち, 黒鉱鉱床は福島県与内畑鉱山加納鉱床を, 黒鉱式網状鉱床については, 岩手県和賀地域の土畑鉱床周辺の銅鉱床群について検討した。

VI. 1 栃木県足尾鉱山

当鉱床区の xenothermal 型鉱床については, 高橋清・大津秀夫(1958⁹⁴⁾, 1961⁹⁵⁾ らによりその硫化鉱物の微量成分の検討を, 青森県尾太鉱山・山形県大泉鉱山について行なつた。すなわち, 主として閃亜鉛鉱・黄銅鉱の微量成分とその産状, 鉱化作用の時期のちがい等の問題および鉱液の流路との関係を研究し, 高温生成鉱物と共生するか, あるいは鉱石鉱物が高温型組織を示す場合には, 微量成分として, Bi, In, Sn 含量が高く, これらの特徴を示さない場合には, これらの元素は低含量となることを明らかにした。

また牟田邦彦(1960)⁴⁹⁾ は xenothermal 型鉱床の閃亜鉛鉱の微量成分の統計的考察を行なつた。

VI. 1. 1 足尾鉱山の地質と鉱床

日本においては、明延・生野・紀州鉱山とともに、典型的な xenothermal 型鉱床である足尾鉱山は当鉱床区の南縁に位置している。

足尾鉱山は栃木県上都賀郡足尾町にあり、その周辺の地質・鉱床および鉱床と鉱化作用との関係は古くから多くの研究者により報告され、最近では河田清雄・大沢穠 (1955)³⁴⁾、渡辺武男 (1957)¹⁰³⁾ らによる地質、浅野五郎 (1952)³⁾、草薙忠明 (1955⁴⁴⁾、1957⁴⁵⁾)による鉱床の問題が明らかにされ、鉱床の鉱物共生関係については中村威 (1951⁵⁰⁾、1954⁵¹⁾)の詳細な研究がある。

足尾鉱山付近の地質は、主として古生層に属する粘板岩・砂岩およびチャートと、これを貫いて噴出した足尾流紋岩類からなる。この地域で古生層はほぼ NE-SW に至る一般走向をもち NW または SE にかなり急斜を示し、チャート層は局部的に著しく擾乱を示している。

流紋岩類は古生層の褶曲後におそらく新第三紀に、古生層と沢入花崗閃緑岩とが接する地域の古生層中の弱線に沿って進入噴出したと推定される。流紋岩体は備前鎮山 (1,272.8 m) をほぼ中心として N 55° W 方向に長軸をもつ楕円形状に分布し、これと接する古期岩類との境はどこでも岩体の中心に向かって傾斜している。流紋岩体は一回の活動により形成されたものではなく、流紋岩・角礫凝灰岩・凝灰岩・熔結凝灰岩が互層し、その噴火口および火道は鉱床南部の蝟石帯であろうと推定されている⁴⁴⁾。足尾鉱山の鉱床の形成は、流紋岩類の活動のいわゆる後火山作用によるものと考えられ、流紋岩体中の鉱脈鉱床とチャート地帯の交代鉱床 (河鹿) からなるが、その鉱化作用は同時期と考えられている。

中村威 (1954)⁵¹⁾ の研究により備前鎮山直下の横間歩鍾と新盛鍾との落合を中心とする鉱石鉱物の帯状分布がみいだされ、中心帯 (Sn-W-Bi-Cu 帯)、中間帯 (Cu-As-Zn 帯) および周辺帯 (Zn-Pb-Cu-As 帯) に分類された。しかしその後の研究により、このような帯状分布が鉱化優勢な地区ごとに起こっていることがみいだされている⁴⁴⁾。

鉱化作用の順序は Emmons の正規順序に近いが、鉱石の配列状態は逆転しており、鉱床内の観察では、錫・タングステンの鉱化が最上部にみられ、その下方に銅・鉄・亜鉛等の鉱化が行なわれたことを示し、鉱化作用の初期に上部まで温度の高かつたことを示唆している。

足尾鉱山の構成鉱石鉱物は、中村威 (1954)⁵¹⁾ により次のように記載されている。

中心帯 (Sn-W-Bi-Cu 帯)

錫石・鉄マンガン重石・自然蒼鉛・輝蒼鉛鉱・硫砒鉄鉱・黄錫鉱・黄銅鉱・斑銅鉱・黄鉄鉱・鉄閃亜鉛鉱

中間帯 (Cu-As-Zn 帯)

錫石 (希)・灰重石 (希)・黄銅鉱・硫砒鉄鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱

周辺帯 (Zn-Pb-Cu-As 帯)

閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄銅鉱・硫砒鉄鉱・黄錫鉱 (希)・黄鉄鉱・輝安鉱 (希)

このように高温-低温鉱物の共生関係がいたる所でみられ、典型的な xenothermal 型鉱床と考えられる。

VI. 1. 2 分析結果およびその検討

第 19 図は、足尾鉱山の鉱床断面図とともに鉱石試料採取位置を示した。

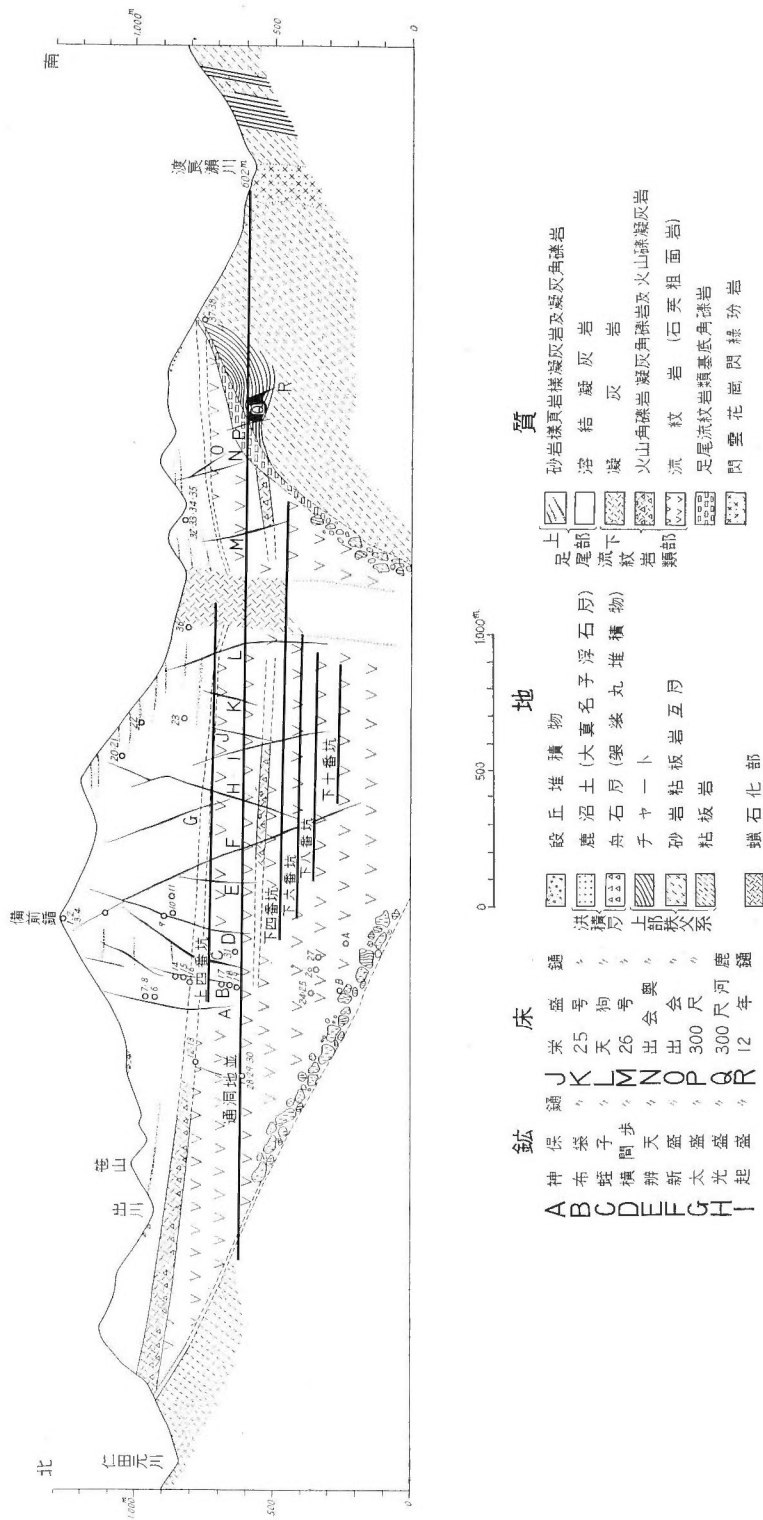
分析結果は第 4 表にまとめ、閃亜鉛鉱・黄銅鉱および黄鉄鉱の微量成分分布図を第 20 図に示した。

(1) 閃亜鉛鉱——試料番号 28, 30, 33, 34 は鉱脈鉱床の周辺帯, 37 は古生層中の交代鉱床である亜鉛河鹿の鉄閃亜鉛鉱である。

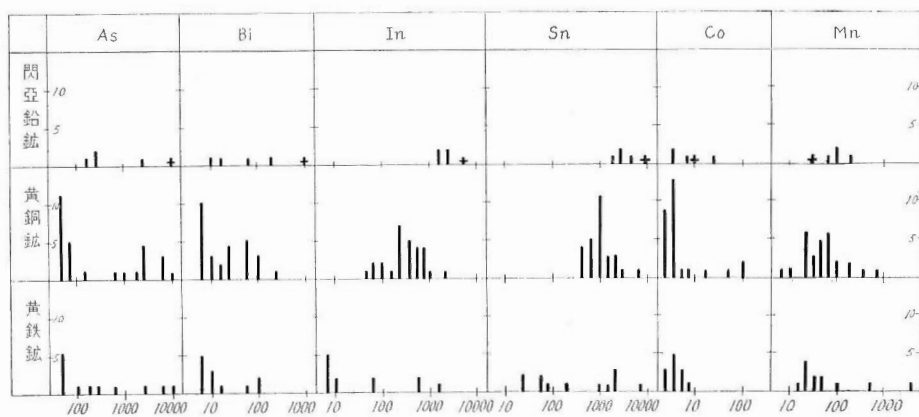
Xenothermal 型鉱床の閃亜鉛鉱中の特徴的な微量成分である In, Sn, Fe, Bi 含量が高く, Co, Mn 含量はしかし低い。また、亜鉛河鹿の鉄閃亜鉛鉱中では、著しく In, Sn, Fe, Bi 含量が高くまた As 含量も著しく高い。xenothermal 型鉱床の閃亜鉛鉱中には、Ga 含量が低いことがその他の鉱床の例から示されているが、足尾鉱山の閃亜鉛鉱では Ga 含量が高い。Mn 含量は、足尾鉱山では著しく低く、とくに鉄閃亜鉛鉱では最も Fe 含量が高いにもかかわらず Mn 含量は最も低い。

足尾鉱山の閃亜鉛鉱のように、高温で元素の分別分配が行なわれていない場合は、As, Ga, In, Sn, Bi, Fe 含量が高くなつてきている^{注3)}。

(2) 黄銅鉱——足尾鉱山で最も普通に産出する鉱石鉱物である黄銅鉱の微量成分も、閃亜鉛鉱と同様に、As, In, Sn および Bi で特徴づけられている。いわゆる中心帯 (Sn-W-Bi-Cu 帯) では、これらの元



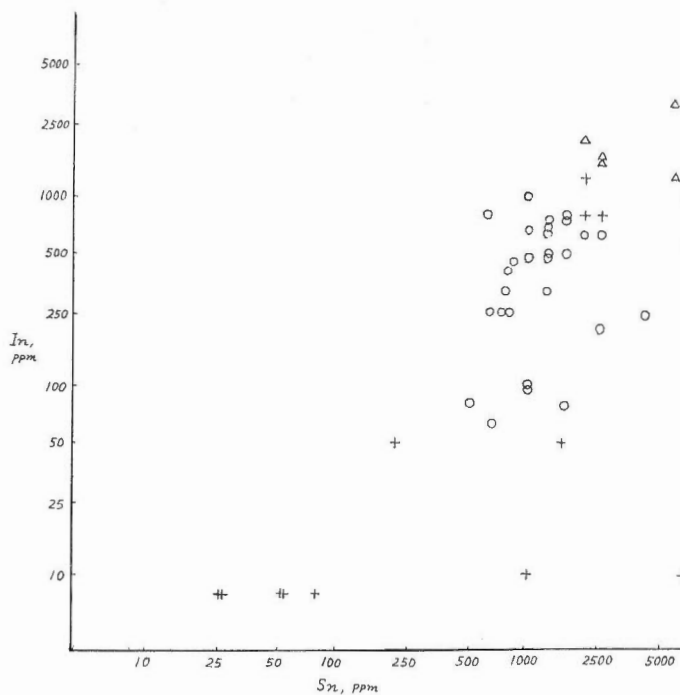
第 19 圖 足尾鉛山鉛床断面図および試料採取位置図 (鉛山原図)
 Sampling and lode map of Ashio mine, Tochigi prefecture



+ は亞鉛河鹿, Ga 含量がいちぢるしく高い
 Sb, Ge, Ga, Ni, Tl はいずれも低含量であり Mo は検出限界値以下

第 20 図 足尾鉱山の閃亜鉛鉱・黄銅鉱・黄鉄鉱の微量成分分布図

Frequency distribution diagram of minor elements in
 chalcopyrite, pyrite, and sphalerite from Ashio mine



第 21 図 閃亜鉛鉱・黄銅鉱・黄鉄鉱中の In と Sn 含量との関係 (足尾鉱山)

▲閃亜鉛鉱 ○黄銅鉱 +黄鉄鉱

Relationship between In and Sn contents in sphalerite,
 chalcopyrite, and pyrite from Ashio mine

注3) 山形県本朝日および鳥原鉱山は、古期花崗岩中の流紋岩の噴出に伴って生成した Cu-Pb-Zn 鉱脈鉱床であるが、これらの鉱山の閃亜鉛鉱は高温型組織を示すとともに、As, In, Sn, Bi, Fe 含量および Ge 含量が高い (高橋清・大津秀夫・伊藤司郎, 未発表)。これらも足尾鉱山の場合と同様に高温、元素の未分別の状態で生成したものと考えている。

第4表 栃木県足尾鉍山の
Analytical results of minor elements in various sulfide

試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In
閃亜鉛鉍 —28	2,500	*	10	*	25	1,500
—30	250	*	20	*	10	2,000
—33	250	*	80	*	100	1,500
—34	200	*	200	*	100	1,200
—37	>5,000	*	1,000	*	150	4,000
黄銅鉍 —1	2,000	*	*	5	*	75
—2	500	*	7	3	7	600
—3	2,500	*	10	5	5	300
—4	5,000	*	30	7	3	250
—5	80	*	50	5	5	500
—6	2,500	*	*	3	3	500
—7	*	*	20	5	5	750
—8	*	*	*	3	*	400
—9	*	*	*	*	*	60
—10	*	*	*	*	*	100
—12	*	*	50	3	3	800
—13	80	*	30	5	3	500
—14	*	*	*	3	*	250
—15	*	*	*	3	*	250
—16	1,000	*	*	3	5	1,000
—18	5,000	*	250	3	*	300
—19	80	*	50	3	*	75
—20	5,000	*	25	5	3	200
—21	*	*	100	3	7	700
—22	*	*	100	*	*	100
—24	2,500	*	50	3	10	1,000
—25	2,500	*	15	3	7	600
—26	>5,000	*	100	3	10	750
—27	150	*	75	3	5	500
—32	80	*	10	5	20	750
—38	*	*	*	*	3	450
横間歩鍾	*	*	25	3	3	250
南神保鍾	80	*	10	3	10	800
黄鉄鉍 —6	>5,000	*	50	*	*	1,200
—7	200	*	15	*	7	750
—8	100	*	10	*	7	750
—19	*	*	*	*	*	*
—20	2,500	50	*	*	*	10
—23	*	*	*	*	*	*
—24	*	*	*	*	*	*
—29	*	*	*	*	*	*
—32	5,000	*	100	*	*	10
—35	500	*	100	*	10	50
—36	300	*	10	*	*	*
—38	*	*	10	*	*	50
方鉛鉍 —12	*	800	25	*	*	*
磁硫鉄鉍 —19	5,000	*	10	*	10	100

※ 定量限界値以下

— 分析していない

栃木県足尾鉍山

Ashio mine, Tochigi prefecture

No.	Locality	Occurrence
1. 上 20 中	蛭子 2 番鍾支脈	Aspy-Cp-W-Q vein (25 cm)
2. 上 20 中	蛭子 1 番鍾	Cp-Sn-W-Q vein (30 cm)
3. 上 20	横間歩鍾	Cp-Sn-W-Q vein (25 cm)
4. 上 19	横間歩下盤鍾	Aspy-Cp-W-Q vein (15 cm)
5. 上 16 中	蛭子基井河鹿	Cp-Sn-Q vein (massive part)
6. 上 10	神保 7 番鍾 W3井 N 立入	Cp-Zb-Sericite vein (6 cm)
7. 上 11	行盛河鹿 E3井	Cp-Q in druse
8. 上 11	同上	Cp ore
9. 上 9	横間歩 2 番鍾 E9井 N 立入	Cp-Sn-Q vein (10 cm)
10. 上 8	横間歩 4 番鍾 E9井	Cp-Sn-W-Q vein (15 cm)
11. 上 7	横間歩 11 番鍾 E12井	Cp-Sn-W-Q vein (15 cm)

硫化鉱物中の微量成分

minerals from Ashio mine

(単位: ppm ただし Fe のみ %)

Sn	Cd	Ni	Co	Tl	Ag	Mn	Fe (%)
2,500	4,000	*	3	*	100	100	5.0
2,000	2,000	*	25	*	100	200	6.0
2,500	5,000	*	7	*	150	100	4.5
5,000	4,000	2	3	*	50	80	10.0
5,000	4,000	*	10	*	80	40	15.31
1,500	*	*	*	*	25	10	MAIN
2,500	*	*	*	*	20	20	—
1,000	*	5	100	*	20	20	—
4,000	*	*	*	2	5	*	—
1,500	*	*	*	*	20	40	—
1,000	10	*	3	2	80	80	—
1,500	*	*	*	*	40	25	—
750	*	*	*	*	30	25	—
600	*	*	3	*	15	20	—
1,000	*	*	*	*	10	50	—
600	30	*	*	*	100	400	—
2,000	30	*	*	*	100	800	—
600	*	*	*	*	25	40	—
700	*	*	*	*	40	80	—
1,000	*	*	*	2	25	25	—
750	*	*	20	2	25	40	—
500	*	*	3	*	20	20	—
2,500	10	5	50	2	25	50	—
1,000	*	*	*	*	80	40	—
1,000	*	*	*	25	20	20	—
>5,000	100	*	5	5	50	100	—
1,000	10	*	*	2	40	50	—
1,000	*	2	100	*	25	200	—
1,000	*	*	7	*	10	40	—
1,000	*	5	3	*	40	80	—
800	*	*	*	*	25	50	—
800	*	*	3	*	25	80	—
1,000	25	*	3	2	25	200	—
2,000	*	*	3	*	40	25	MAIN
2,000	*	*	3	*	5	25	—
2,500	*	*	3	*	5	25	—
50	*	*	*	10	*	20	—
>5,000	*	*	*	25	10	40	—
75	*	*	*	30	2	50	—
50	*	*	5	5	*	80	—
25	*	*	*	5	2	100	—
1,000	*	*	5	*	5	50	—
1,500	50	*	7	10	10	4,000	—
25	*	*	3	7	5	500	—
200	*	*	5	7	2	100	—
1,000	35	*	*	*	1,000	*	*
400	*	*	30	*	10	100	MAIN

12. 上 6	銀盛鍾 W22井	Cp-Zb-Gal-Calcite vein
13. 上 6	同上	Cp-Zb-Gal-Calcite vein
14. 上 6	布袋 100 尺上盤河鹿W10井	Cp-Py-Q in druse
15. 上 5 中	布袋 100 尺鍾 W8井	Cp-Q vein
16. 上 5	布袋 100 尺上盤河鹿W9井	Cp-Py-Q in druse
17. 上 2	布袋基井N立入	Aspy-Cp-Q vein (50 cm)
18. 上 1 中	布袋鍾W4井	Cp-Py ore (massive part)
19. 上 1	布袋河鹿W2井	Cp-Py ore (massive part)
20. 上 15 中	起盛 90 尺鍾	Cp-Zb-Py-Q vein (50 cm)
21. 上 15 中	同上	Cp-Q vein (10 cm)
22. 上 15	隆盛 130 尺鍾	Cp-Q vein
23. 上 8	41 年南 200 尺鍾	Zb-py- (Cp, Gal) vein (3 cm)
24. 下 8	南神保鍾W20井	Aspy-Cp-Zb vein
25. 下 8	同上 W15井	Cp-Q vein, (Aspy) (15 cm)

26.	下	8	9号鍾 W17井	Cp-Q vein (15 cm)
27.	下	8	蛭子鍾	Cp-Q vein (5~8 cm)
28.	通地	0	銀盛上盤鍾W24井	Cp-Py-Zb vein (7 cm)
29.	通地	0	銀盛下盤鍾W24井	Cp-Py-Zb (Aspy) vein (30 cm)
30.	通地	0	同上 W26井	Zb-Cp-Py vein (15 cm)
31.	通地	0中	開盛 350 尺鍾	Cp-Calcite vein (15 cm)
32.	上	8	6号鍾 E26井枝脈	Cp vein (10 cm)
33.	上	8	6号鍾 7階	Zb ore (massive part)
34.	上	8	// 8階	Zb-Py-Sericite vein
35.	上	7中	// 5階	Zb-Cp-Py ore (massive part)
36.	上	7	新2号 N立入 60 尺鍾 E15井	Cp-Py-Sericite vein (25 cm)
37.	上	6	亜鉛河鹿	Zb ore (massive part)
38.			同上	Zb-Po ore (massive part)

素の含量は高く、中間帯あるいは周辺帯では、As 含量が低くなっている。しかし、In および Sn 含量は、As ほど明瞭ではないが、これらの傾向は認められる。Bi 含量は、In, Sn 含量ほど高くはない。

(3) 黄鉄鉱——鉱石鉱物の帯状分布と、微量成分含量との間には、比較的明瞭な関係が認められ、中心帯では In および Sn、ときに As 含量が高く、中間帯では Sn および As 含量が高い。中心帯および中間帯では 10~100 ppm の Bi が検出されている。周辺帯の黄鉄鉱では、これらの元素は一般に低含量である。

足尾鉱山の鉱石鉱物中で特徴的に高含量を示す In および Sn 含量との関係図を第 21 図に示した。

このように典型的な xenothermal 型鉱床である足尾鉱山の各鉱石鉱物の微量成分の挙動は次のようにまとめられる。

閃亜鉛鉱では、As, Bi, In, Sn, Fe 含量が高く、また Ga 含量も他の xenothermal 型鉱床に較べて高い。黄銅鉱および黄鉄鉱も、As, Bi, In, Sn で特徴づけられ、とくに In, Sn 含量は、鉱化作用の初期の中心帯で最も高く、中間帯、周辺帯の順で減少し、鉱床の生成条件との関連性を示している。

VI. 2 新庄一玉造鉱化帯の鉱床群

本研究で“新庄一玉造鉱化帯”と呼称している地域には、第 22 図に示されるように、山形県東北部、宮城県西北部、秋田県南東部にかけて分布する各種の鉱床を含んでおり、また、東北日本内帯で最も大きな新第三紀完晶質岩の露出がみられる。

この地域の地質は、山形県新庄盆地から秋田県南部にかけては、加藤磐雄 (1955)³³⁾ の層序学的研究があり、田口一雄 (1960)⁶⁸⁾ はこの地域全般についての層序を研究している。地域の西縁の「羽前金山」地質図幅は大沢穠 (1961)⁶⁹⁾ らにより、地域全般については 50 万分の 1 「秋田」地質図幅にまとめられている。

地域に分布する鉱床群は主として鉱脈鉱床で、下部中新世の地層中に賦存し、鉱化帯の西部に位置する日正鉱山は、新第三紀完晶質岩体と密接な関係をもつ xenothermal 型鉱床と考えられる銅-鉛-亜鉛鉱脈鉱床である。中新世水川階の層準とされている草薙層中には、福舟鉱山等の黒鉱石膏鉱床も小規模ながら存在している。これらの鉱床群は地域内で比較的規則正しく同種の鉱床が配列している。

この鉱化帯に分布している鉱床は主として鉱脈鉱床であるので、鉱脈鉱床をいくつかの型に分け、鉱石鉱物の微量成分の分布および挙動について検討した。

VI. 2. 1 鉱脈鉱床の分類

当鉱床区の鉱床で、最も存在頻度の高いのが、低温生成の熱水性鉱脈鉱床である。

鉱脈鉱床は主として新第三紀中新世下部—中部の層準の地層中に賦存し、これらの地層の火山岩類、堆積岩類の裂かを充填する鉱床が多い。これらの鉱脈鉱床の上部が、金・銀鉱床に漸移するか、または脈が鉱液の通路の役割を果して塊状鉱床、すなわち黒鉱式網状鉱床あるいは黒鉱鉱床に移行する場合もまれではない。

鉱脈鉱床は、構成鉱石鉱物の組合せおよびこれに脈石鉱物を加えて、いくつかに分類される。

- 含テルル・金・銀脈
- 含金・銀・石英脈
- 銅-緑泥石-石英脈
- 銅-錫脈
- 含銀・鉛・亜鉛脈

第 5 表 新庄一玉造鉛鉱化帯硫化鉱物中の微量成分
 Analytical results of minor elements in various sulfide minerals from Shinjo-Tamatsukuri sub-province
 (単位: ppm ただし Fe のみ %)

試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn	Fe (%)
黒鉛															
萩野 一-1	*	*	*	7	100	*	*	2,000	*	*	5	*	20	100	0.8
福舟 一-1	*	*	*	10	200	*	10	1,500	*	*	2	*	25	80	0.5
杉ノ森 一-2	*	40	*	*	300	*	*	1,000	*	*	*	*	80	50	0.4
一-3	*	40	*	5	400	*	*	2,000	*	*	3	*	50	40	0.2
竹子森	*	80	*	7	200	*	*	4,000	*	*	20	*	250	40	0.2
	*	40	*	10	150	*	*	1,500	*	*	10	*	40	80	0.8
鉱脈 B															
砥沢 一-2	*	*	*	*	40	*	*	1,000	*	*	*	*	2	1,500	1.0
花山 一-1	*	*	*	*	10	*	*	1,000	*	*	*	*	*	800	4.0
一-2	*	25	*	*	2	*	*	2,500	*	25	*	*	10	1,000	2.5
大土森 一-1	*	*	*	*	50	*	*	2,800	*	*	*	*	25	200	1.0
一-2	100	50	*	*	20	*	*	2,500	*	*	*	*	40	400	1.2
一-3	*	*	*	*	40	*	*	3,500	*	*	*	*	20	500	2.5
一-4	80	*	*	*	50	*	*	2,500	*	*	*	*	50	250	2.0
一-5	*	*	*	*	75	*	*	1,500	*	*	*	*	20	500	2.0
一-6	200	80	*	*	75	*	*	2,000	*	*	*	*	80	250	1.8
細倉 一-10	*	80	*	*	50	10	15	2,500	*	*	*	*	50	400	2.0
池 一-1	*	*	*	*	20	*	*	2,500	*	5	*	*	2	200	1.2
一-12-1	*	*	*	*	40	*	*	2,000	*	*	*	*	5	80	0.8
一-12-2	*	*	*	*	20	*	*	4,500	*	80	*	*	10	100	1.0
一-12-3	*	*	*	*	10	*	*	3,500	*	10	*	*	10	400	2.5
一-12-4	*	*	*	*	100	*	*	1,000	*	*	*	*	25	250	2.0
一-12-5	*	*	*	*	25	*	*	1,500	*	10	*	*	20	250	2.0
一-12-6	*	*	*	*	15	*	*	2,000	*	50	*	*	25	400	2.5
一-12-7	*	*	*	*	10	*	*	2,500	*	20	*	*	7	200	1.0
一-12-8	*	*	*	*	5	*	*	1,800	*	25	*	*	10	100	1.5
一-12-9	*	*	*	*	5	*	*	3,000	*	25	*	*	10	250	2.0

鉱床の分類	試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn	Fe (%)
鉱床C	池月 12-10	*	*	*	*	50	*	*	2,000	*	*	*	*	7	250	2.0
	池月 12-11	*	*	*	*	75	*	*	3,500	*	*	*	*	25	200	1.5
	池月 12-12	*	*	*	*	25	20	*	2,000	*	50	*	*	10	100	1.8
	女盛 1	*	*	*	*	25	*	*	2,000	*	*	*	*	2	80	0.8
	太平 1	*	*	*	*	80	*	25	2,000	*	*	*	*	20	80	0.5
	太平 2	*	*	*	*	40	*	40	2,500	*	*	*	*	20	40	0.4
	杉ノ森 4	*	*	20	*	10	*	*	2,000	*	*	*	*	2	100	1.8
	杉ノ森 6	*	*	10	*	20	50	250	5,000	*	*	*	*	*	200	2.0
	草木沢 1	*	*	25	*	3	*	*	2,500	*	50	3	3	10	200	2.8
	台山 3	*	*	100	*	5	5	*	800	*	20	5	5	7	2,500	3.0
	台山 4	*	*	80	*	*	10	*	800	*	50	*	*	25	2,000	2.8
	神室 1	*	*	*	*	5	*	*	800	*	*	*	*	10	5,000	2.0
	天狗森 1	*	*	*	*	*	*	*	600	*	80	*	*	5	8,000	2.8
	天狗森 2	*	*	*	*	*	*	*	800	*	25	*	*	7	2,000	2.0
	富倉	*	*	*	*	100	10	10	600	*	20	20	*	5	80	1.0
	院内	*	*	*	*	10	50	40	4,000	*	*	*	*	20	1,000	4.5
	白川 1	*	*	25	*	*	25	25	2,500	*	7	7	*	10	250	0.8
	大畑蟹ノ又 1	*	*	25	7	*	100	*	4,000	*	*	*	*	40	2,500	3.0
	大畑蟹ノ又 2	*	*	25	5	10	80	80	5,500	*	*	*	*	25	4,000	2.0
	大畑蟹ノ又 3	*	*	25	*	*	150	150	4,000	*	*	*	*	25	800	1.8
	大畑蟹ノ又 4	*	*	*	7	*	80	80	5,000	*	*	*	*	50	1,000	1.8
	坪毛 1	*	*	80	*	3	3	20	1,000	*	*	7	*	7	800	0.8
	日正 7	200	*	*	3	80	80	*	4,000	*	*	*	*	20	200	2.5
	日正 10	*	*	250	*	10	2,000	2,000	800	5,000	*	*	*	25	100	4.0
日正 11	*	*	40	*	7	80	80	10	2,000	*	5	*	40	1,000	4.5	
日正 12	*	*	10	*	25	1,000	20	2,500	2,500	*	*	*	2	250	2.5	
日正 23	*	*	5	*	50	400	400	50	4,000	*	3	*	7	400	2.8	
日正 24	*	*	10	*	20	800	800	400	5,000	*	*	*	10	500	4.0	
鉱床D	坪毛 1	*	*	80	*	3	20	1,000	*	*	7	*	7	800	0.8	
ゼノサーマル	日正 7	200	*	*	3	80	*	4,000	*	*	*	*	20	200	2.5	
ゼノサーマル	日正 10	*	*	250	*	10	2,000	800	5,000	*	*	*	25	100	4.0	
ゼノサーマル	日正 11	*	*	40	*	7	80	10	2,000	*	5	*	40	1,000	4.5	
ゼノサーマル	日正 12	*	*	10	*	25	1,000	20	2,500	*	*	*	2	250	2.5	
ゼノサーマル	日正 23	*	*	5	*	50	400	50	4,000	*	3	*	7	400	2.8	
ゼノサーマル	日正 24	*	*	10	*	20	800	400	5,000	*	*	*	10	500	4.0	

—27	*	800	*	3	2,500	1,000	2,500	*	*	10	400	5.2
—29	*	7	*	7	1,000	250	2,000	*	*	20	200	2.5
—30	*	*	*	7	400	100	2,000	*	*	7	200	5.0
—31	*	50	*	20	400	50	5,000	*	*	40	200	2.8
—0	*	5	*	5	500	20	4,000	*	*	5	500	2.0

(単位：ppm)

b. 黄銅鉛 (chalcopyrite)

試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn
黒鉛	500	*	20	7	5	*	*	—	*	*	20	*	25	15
福舟	500	*	*	*	3	*	*	—	*	*	2	5	20	20
竹子森	200	*	*	*	*	*	*	—	*	*	20	*	10	25
畑野	100	*	*	*	5	*	*	—	*	*	250	*	2	10
砥沢	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	5	*	5	10
大土森	*	*	*	*	*	*	10	—	*	*	*	*	7	20
細倉	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	7	15
池月	250	*	*	*	*	*	*	—	*	*	2	*	2	20
	100	*	*	*	*	*	*	—	*	*	2	*	5	10
	80	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	10	10
	80	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	7	20
		*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	5	10
鎌内	*	*	*	*	*	20	*	—	*	*	2	*	2	10
	*	*	*	*	*	50	*	—	*	*	5	*	*	20
杉ノ森	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	2	10
	*	*	500	*	5	75	*	—	*	*	25	*	20	10
	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	5	*
	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	*
国見	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	15
富倉	200	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	2	20
天狗森	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	5	10
最上	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	10

鉄床の分類	試料名	As	Sb	Bi	Ce	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn
鉍床D	白川	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	5	10
	羽前	*	*	15	*	*	25	*	—	*	*	*	*	5	10
	室山	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	20	20
	台山	*	*	40	*	*	25	10	—	*	*	*	*	7	25
	大畑中ノ又	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	20
	蟹ノ又	*	*	200	*	*	10	40	—	*	*	*	*	7	20
	—	*	100	*	*	*	40	*	—	*	*	*	*	10	25
	—	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	7	20
	大鍋	*	*	400	*	*	*	*	—	*	*	*	*	5	10
	坪毛	*	*	80	*	*	60	*	—	*	*	2	*	2	25
	鬼首	*	*	*	*	*	20	*	—	*	*	2	*	*	*
	竜神	*	*	*	*	*	10	10	—	*	*	*	*	5	10
	—	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	2	20
	—	*	*	*	*	*	20	*	—	*	*	*	*	10	40
	—	*	*	*	*	*	10	*	—	*	*	*	*	20	25
—	*	*	*	*	*	7	*	—	*	*	*	*	*	10	
—	*	*	*	*	*	15	*	15	—	*	*	*	5	80	
本山	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	2	10	
新本山	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	2	*	
蟹沢	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	2	10	
玉造	*	*	*	*	*	2	*	*	—	*	*	*	5	20	
矢楯	*	*	10	5	7	2	*	*	—	*	*	20	2	25	
—	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	2	10	
—	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	
—	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	2	10	
—	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	15	
—	*	*	*	*	*	*	15	*	—	*	*	5	*	25	
—	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	7	20	
—	80	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	10	*	
250	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	
杉の入	80	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	

7	10
15	*
5	10
7	25
10	*
2	15
7	10
2	20
5	10
2	*
7	10
2	10
5	20
2	*
5	20
7	10
2	10
25	*
25	25
25	*

(単位: ppm)

c. 黄鉄鉱 (pyrite)

鉱床の 分	試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn
鉱床B	砥沢	400	*	25	*	3	*	*	—	*	*	20	*	*	10
	大土森	1,000	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	7	15
	細倉	800	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	5	*
	池月	250	*	*	*	*	*	*	—	*	*	2	*	10	10
鉱床C	国見	*	*	*	*	*	*	*	—	*	25	*	*	2	10
	白川	*	*	400	*	*	*	*	—	*	10	*	*	7	*

鉱床の 分類	試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn
鉱脈D	神室	80	*	*	*	*	*	*	—	*	*	10	*	7	20
	台山	100	*	*	*	*	*	*	—	*	40	2	*	20	25
	大掘	*	*	*	*	*	20	*	—	*	10	*	*	7	25
		*	*	200	*	*	25	*	—	*	7	*	*	10	25
		*	*	80	*	*	25	*	—	*	5	*	*	7	40
		*	*	40	*	*	30	*	—	*	7	*	*	5	25
	坪毛	*	*	200	*	*	*	*	—	*	7	*	*	*	20
	鬼首	80	*	20	*	*	*	*	—	*	10	*	*	*	10
	竜神	80	*	10	*	*	*	*	—	*	25	*	*	*	10
		*	*	*	*	*	*	*	—	*	50	*	*	*	20
		*	*	*	*	*	*	*	—	*	20	*	*	*	*
		80	*	15	*	*	*	*	—	*	40	*	*	*	10
本山	*	*	*	*	*	*	*	—	*	2	*	*	*	*	
新本山	100	*	10	*	*	*	*	—	*	7	*	*	*	10	
蟹沢	80	*	*	*	*	*	*	—	*	10	*	*	*	15	
矢楯	*	*	*	*	*	*	*	—	*	5	*	*	*	*	
	100	*	20	*	*	*	*	—	*	7	*	*	*	*	
	*	*	*	*	*	*	*	—	*	20	*	*	*	10	
杉の入	200	*	*	*	*	*	*	—	*	5	*	*	*	10	
	100	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	10	
	100	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	20	
	80	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	10	
	80	*	*	*	*	*	*	—	*	*	5	*	*	10	
	80	*	*	*	*	*	*	—	*	5	*	*	*	*	
立中	100	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	5	10
	100	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	2	*
満沢	80	*	*	*	*	*	10	*	—	*	*	*	*	5	*
	100	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	7	15

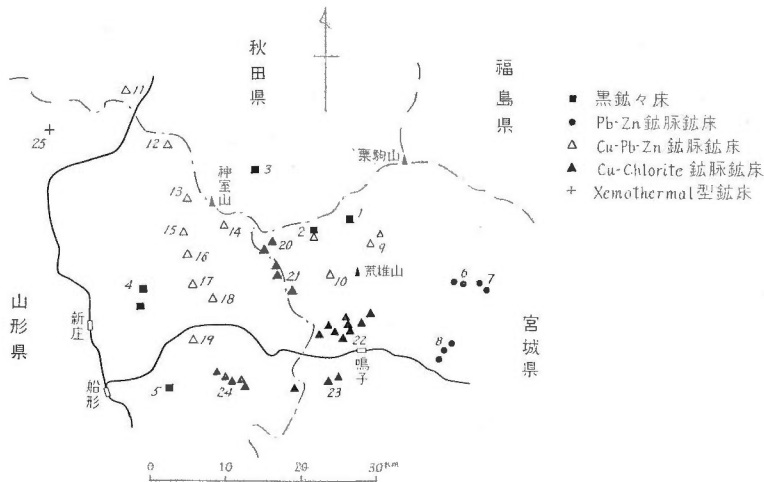
ゼノサール	長 富 一1	400	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	5	*
	包玉沢	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	2	10
	日 正 一23	200	100	25	*	*	*	*	*	—	*	*	*	25	25	25
	一29	500	80	7	*	*	*	*	*	—	*	*	*	10	25	25
	一27	80	2,000	80	*	*	*	*	*	—	*	*	*	25	*	*

(単位: ppm)

d. 方鉛鉱 (galena)

鉱床の分類	試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn
黒 鉛	杉ノ森 一2	*	400	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	400	—
	一3	*	750	*	*	*	*	*	10	*	*	*	*	500	—
	大土森 一1	250	1,000	*	*	*	*	10	25	*	*	*	10	750	—
	一2	*	750	10	*	*	*	*	15	*	*	*	2	2,500	—
	一19	*	250	*	*	*	*	*	*	*	*	*	5	500	—
鉱脈B	一17	*	250	*	*	*	*	*	10	*	*	*	5	500	—
	一16	*	500	*	*	*	*	*	*	*	*	*	5	800	—
	細 倉 一4	*	500	*	*	*	*	*	25	*	*	*	2	1,000	—
	一1	*	2,500	40	*	*	*	20	20	*	*	*	*	1,000	—
	富 倉 一1A	*	80	10	*	*	*	*	10	*	*	*	*	400	—
鉱脈C	白 川 一1	*	100	200	*	*	*	*	*	*	*	*	*	250	—
	台 山 一4	*	*	250	*	*	*	*	*	*	*	*	*	200	—
	一5	*	*	100	*	*	*	*	*	*	*	5	*	250	—
	富 倉 一1A	*	80	10	*	*	*	*	10	*	*	*	*	400	—
	日 正 一11	*	250	250	*	*	*	*	*	*	*	*	*	500	—
ゼノサール	一12	*	1,000	100	*	*	*	20	*	*	*	*	*	2,500	—
	一23	*	800	25	*	*	*	10	*	*	*	*	*	1,000	—
	一29	*	2,500	400	*	*	*	25	*	*	*	*	2	2,500	—

* 検出限界以下 — 分析していない



第 22 図 新玉一庄造鉱化帯鉱床分布図

Map showing the distribution of various ore deposits
in Shinjo-Tamatsukuri sub-province

- 1. 竹子森 2. 杉の森 3. 畑野 4. 萩野 5. 福舟
- 6. 砥沢, 花山 7. 細倉, 大土森 8. 池月, 女盛, 松保土
- △ 9. 鎌内, 大平 10. 草木沢 11. 院内 12. 最上 13. 神室 14. 天狗森
- 15. 台川 16. 白川 17. 羽前 18. 宝田 19. 大堀
- ▲ 20. 大鍋, 坪毛 21. 竜神, 禿, 鬼首 22. 玉造, 蟹沢, 矢楯, 本山, 鳴子
- 23. 国見 24. 杉ノ入, 立中, 満沢, 包玉沢, 長富, 日山 +25. 日正

f) 菱マンガン鉱・鉛・亜鉛脈

g) 炭酸塩-銅脈

しかし、実際にはこのような分類のいくつかの組合せにより鉱床を形成していることが多く、単純にこの分類に従う場合は比較的少ない。本研究では、この分類をさらにまとめて、次の4型に分類した。

- A) 金・銀・石英脈
- B) 鉛・亜鉛脈
- C) 銅・鉛・亜鉛脈
- D) 銅・緑泥石・石英脈

A) の型の脈では、本研究で対象としている鉱石鉱物をほとんど産しないので、B), C), D) の型の鉱脈鉱床をおもな対象として論議を進めた。

日正鉱山は銅-鉛-亜鉛脈であるが xenothermal 型鉱床であるので別に取り扱った。

このような鉱脈鉱床の分類に従って、この鉱化帯の鉱脈鉱床群は、同種の鉱床がまとまって分布し、しかもほぼ中心より、D) → C) → B) → 塊状鉱床の順で比較的規則的に配列している。また、上記の順で、下部より上部の地層中に賦存している。当鉱床区のように多くの鉱床が浅岩繫系鉱床と考えられている鉱床区では珍らしい例である。

VI. 2. 2 分析結果およびその検討

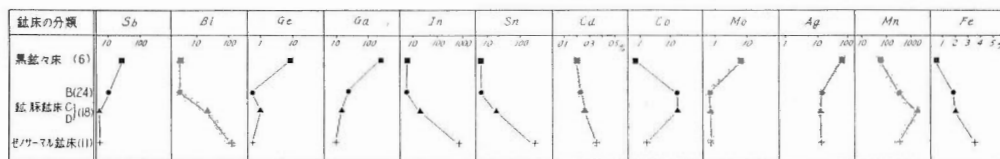
この鉱化帯の鉱床の分類別および各鉱石鉱物別の微量成分の分析結果を第5表に示す。

取り扱った試料は、閃亜鉛鉱 22 鉱床, 59 試料; 黄銅鉱 35 鉱床, 73 試料; 黄鉄鉱 22 鉱床, 41 試料; 方鉛鉱 7 鉱床, 17 試料である。

閃亜鉛鉱——第23図は、鉱床の分類に従って、閃亜鉛鉱の微量成分含量の平均値をとり図示したものである。

As は閃亜鉛鉱にはほとんど含まれておらず、また Ni および Tl は全試料に検出されていないので図示

しなかつた。第 23 図で明らかなように、閃亜鉛鉱の微量元素は鉱床の型に従つて、規則的に変化している。すなわち、xenothermal 型鉱床から塊状鉱床に向かつて漸減している元素としては、Bi, In, Sn, Cd および Fe が挙げられ、Co および Mn もほぼ同様の傾向を示すが、xenothermal 型鉱床で低含量である。逆に塊状鉱床で高含量を示す元素としては、Sb, Ge, Ga, Ag, Mo が挙げられる。



As は平均 20 ppm 以下, Ni, Tl は検出されない。
Fe, Cd を除いて、対数回線であらわす

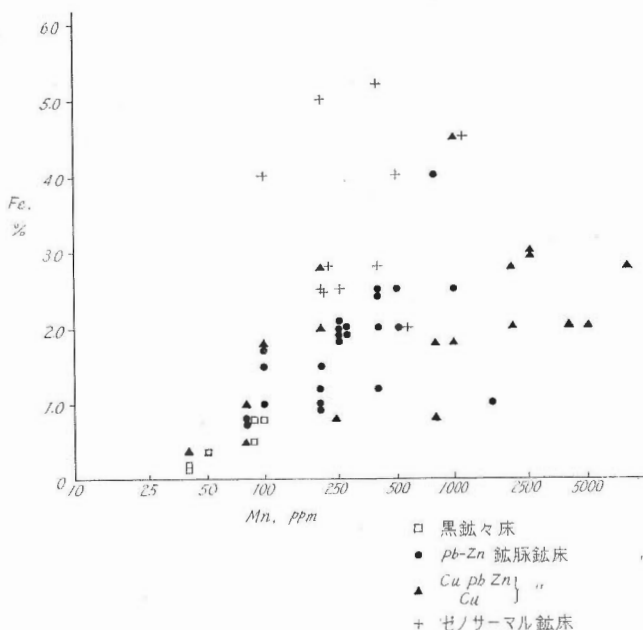
第 23 図 鉱床の分類別、閃亜鉛鉱の微量元素変化図 (新庄—玉造鉱化帯)
(単位: ppm ただし Fe, Cd は%であらわす)
Variation diagram of minor elements in sphalerites from ore deposits of various types in Shinjo-Tamatsukuri sub-province

これらの結果は、さきに述べた鉱床区全般についての閃亜鉛鉱の統計的結果とよい一致を示している。この鉱化帯の閃亜鉛鉱の微量元素相互の関係を明らかにするために、Fe-Mn の関係、Ga-In の関係および In-Sn の関係について、それぞれ検討した。

(1) Fe-Mn 含量の関係

Kullerud は、磁硫鉄鉱と共生する閃亜鉛鉱の Fe 含量が地質温度計として使用し得ることを述べ、閃亜鉛鉱の Fe 含量と Mn 含量とは正の相関関係を示すことを明らかにした⁴¹⁾。また磁硫鉄鉱と共生していない ZnS-FeS₂ 系、ZnS-CuFeS₂ 系の場合でも、この反応によつて生ずる硫黄蒸気の分圧を考慮に入れて、閃亜鉛鉱の Fe 含量は同様に生成温度と相関すると述べている⁴²⁾。

当鉱床区の場合、閃亜鉛鉱が磁硫鉄鉱と共生する例はきわめてまれであり、新庄—玉造鉱化帯の場合も例外ではない。この鉱化帯の閃亜鉛鉱について、Fe, Mn 含量の関係を点示すれば第 24 図のようになり、Fe

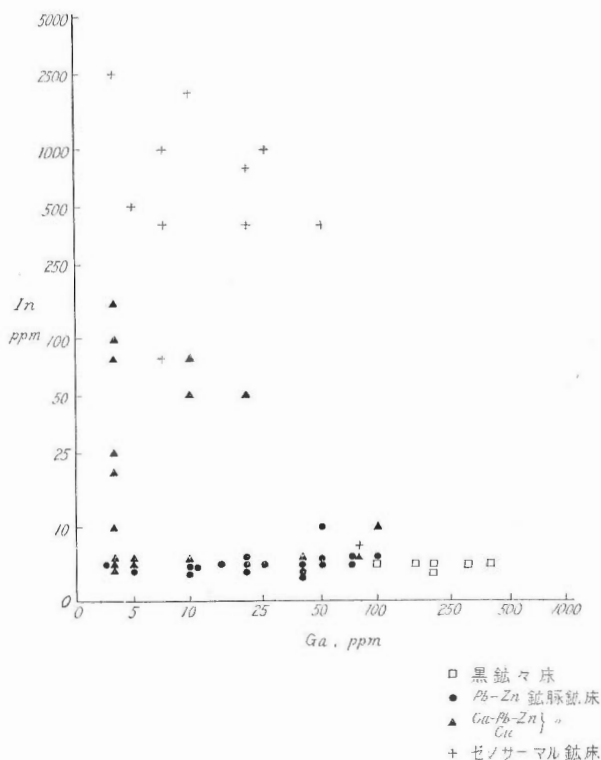


第 24 図 閃亜鉛鉱中の Fe, Mn 含量の関係 (新庄—玉造鉱化帯)
Relationship between Fe and Mn contents in sphalerite from Shinjo-Tamatsukuri sub-province

と Mn 含量はほぼ正の相関関係を示している。鉱床の型別にみると、xenothermal 型鉱床（日正鉱山）、その他の鉱脈鉱床、塊状鉱床の順で Fe 含量は減少しているが、Mn 含量はこの順にはならず、一部の銅-鉛-亜鉛脈で著しく高含量を示している。これら高 Mn 含量を示す閃亜鉛鉱を産する鉱脈鉱床は、鉱化帯の西部に偏在しており、基盤岩類の地質環境と関係があるように考えられる。

(2) Ga-In 含量の関係

さきに述べたように、閃亜鉛鉱の微量成分のうち、In は xenothermal 型鉱床で、Ga は塊状鉱床で最も濃縮している。これら逆の分布を示す元素間の関係を、この鉱化帯の閃亜鉛鉱について点示した(第 25 図)。



第 25 図 閃亜鉛鉱中の In, Ga 含量の関係 (新庄—玉造鉱化帯)
Relationship between In and Ga contents in sphalerite from
Shinjo-Tamatsukuri sub-province

鉱脈鉱床では、鉛-亜鉛脈の閃亜鉛鉱は低 In - 高 Ga 含量であり、銅-鉛-亜鉛脈あるいは銅-緑泥石脈では鉛-亜鉛脈に較べて、高 In - 低 Ga 含量であることを示している。鉱脈鉱床の閃亜鉛鉱は、xenothermal 型鉱床と塊状鉱床の中間的位置を占めている。

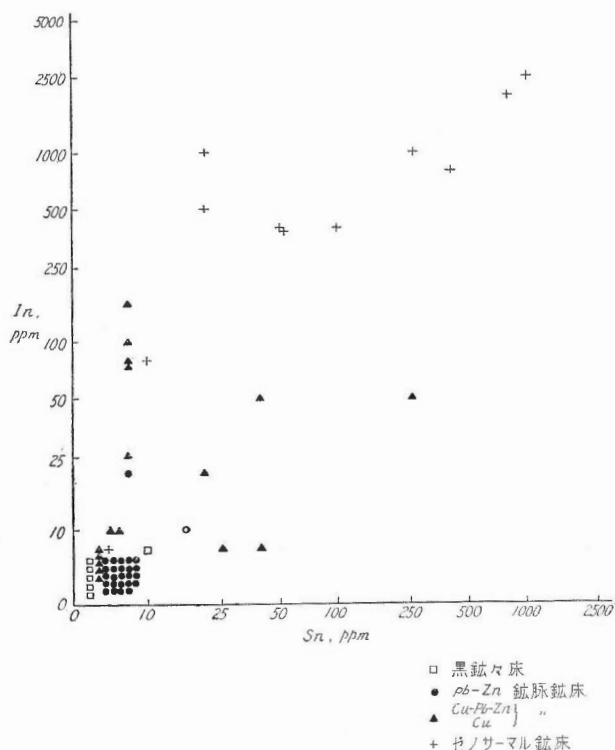
(3) In-Sn 含量の関係

閃亜鉛鉱の In, Sn 含量は、xenothermal 型鉱床で高く、塊状鉱床で低い。

第 26 図はこの鉱化帯での関係を示している。この場合も、In, Sn 含量は xenothermal 型鉱床で最も高く、鉱脈鉱床の銅-鉛-亜鉛脈あるいは銅-緑泥石脈がこれに次ぎ、鉛-亜鉛脈、塊状鉱床では In, Sn 含量は低く、鉱床の型によつて、その含量は規則的に変化している。

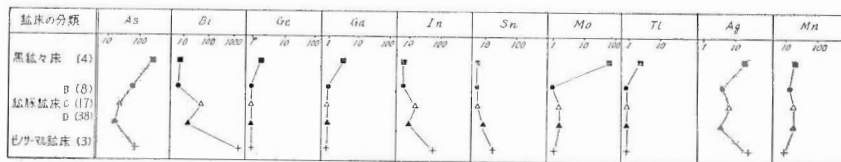
新庄—玉造鉱化帯の種々の鉱床の閃亜鉛鉱の微量成分含量は、さきに述べた統計的な結果とほぼ同様の挙動を示し、xenothermal 型鉱床、その他の鉱脈鉱床、塊状鉱床の順で、Bi, In, Sn, Fe 含量は低くなり、Sb, Ge, Ga, Mo, Ag は逆に塊状鉱床で濃縮している。

鉱脈鉱床をさらに分類した結果は、銅-鉛-亜鉛脈あるいは銅-緑泥石脈の閃亜鉛鉱は Bi, In, Sn, Fe 含量が鉛-亜鉛脈のそれより高含量を示し、鉛-亜鉛脈の閃亜鉛鉱はいずれも微量成分に乏しい。



第 26 図 閃亜鉛鉱中の In, Sn 含量の関係 (新庄—玉造鉛化帯)
Relationship between In and Sn contents in sphalerite
from Shinjo-Tamatsukuri sub-province

黄銅鉱——この鉛化帯の黄銅鉱の微量元素含量の鉱床の型による変化図を第 27 図に示す。



Sh, Ni, Co は 検出されない
いずれも対数目盛であること

第 27 図 鉱床の分類別、黄銅鉱の微量元素変化図 (新庄—玉造鉛化帯)
Variation diagram of minor elements in chalcopyrites from
ore deposits of various types in Shinjo-Tamatsukuri sub-province

一般に、黄銅鉱の微量元素は、その結晶化学的特性により、閃亜鉛鉱と黄鉄鉱との中間的挙動を示すこと、およびその微量元素含量は閃亜鉛鉱に比べて高含量を示さないことが統計的結果から明らかにされている。

この鉛化帯の場合でも同様であり、第 23 図に示した閃亜鉛鉱の微量元素とほぼ類似の挙動を示し、Bi, In, Sn 含量は xenothermal 型鉱床で最も高く、その他の鉱脈鉱床、塊状鉱床の順で減少し、鉛—亜鉛脈および塊状鉱床の黄銅鉱には、これらの元素はほとんど認められない。

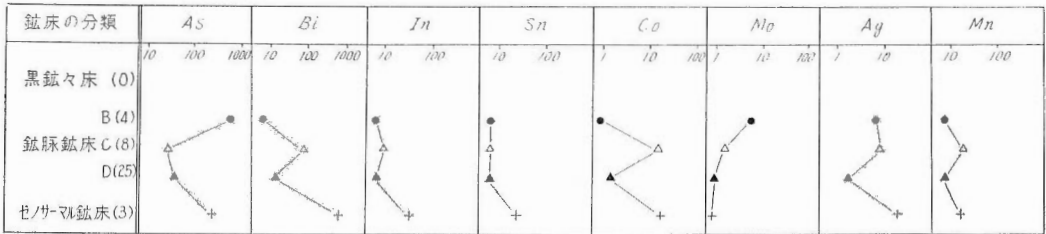
As の挙動は、xenothermal 型鉱床と塊状鉱床とで含量が高く、その他の鉱脈鉱床で低いが、これは As の濃縮の時期に二通りあることを示している。Ge, Ga, Tl, Mo および As は、塊状鉱床で特徴的な濃縮を示すが As を除いた他の元素は鉱脈鉱床でほとんど認められない。

鉱脈鉱床相互の間では、黄銅鉱の微量元素の挙動の差は閃亜鉛鉱ほど顕著ではないが、Bi, In, Sn のよう

に xenothermal 型鉱床で高含量を示す元素群は、銅-緑泥石脈、銅-鉛-亜鉛脈で高く、鉛-亜鉛脈で低い傾向が認められる。この鉱化帯の黄銅鉱全試料には、Sb, Ni および Co は検出されていない。

黄鉄鉱——この鉱化帯の塊状鉱床の鉱石より、黄鉄鉱試料を分離できなかったため、鉱脈鉱床の黄鉄鉱についてのみ検討を行なった。

黄鉄鉱の微量成分の挙動は、閃亜鉛鉱・黄銅鉱ほど規則的ではないが、xenothermal 型鉱床ではやはり As, Bi, In, Sn, Co 含量が高く、その他の鉱脈鉱床で減少している（第 28 図）。



Sb, Ge, Ga, Ni, Tl は検出されない

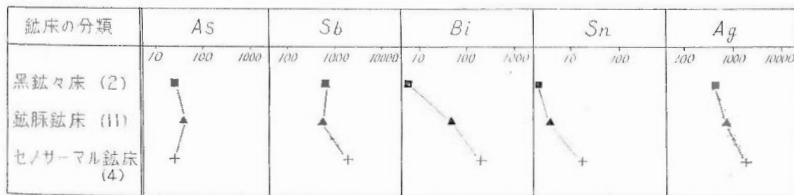
第 28 図 鉱床の分類別、黄鉄鉱の微量成分変化図（新庄—玉造鉱化帯）
Variation diagram of minor elements in pyrites from ore deposits of various types in Shinjo-Tamatsukuri sub-province

鉱脈鉱床相互間では、銅-緑泥石脈、銅-鉛-亜鉛脈に較べて、Bi, In, Sn, Co 含量が鉛-亜鉛脈で低く、As 含量は高い。

全試料に Sb, Ge, Ga, Ni および Tl は検出されていない。

方鉛鉱——一般に方鉛鉱の主要な微量成分としては、Ag, Sb, Bi が挙げられる。当鉱床区の方鉛鉱の微量成分相互の関係はすでに述べたように、xenothermal 型鉱床の方鉛鉱は、Ag, Sb 含量が高く Sn を含み、その他の鉱脈鉱床ではこれらの含量は漸減する。しかし、高 Bi 含量を示す方鉛鉱では、Sb 含量が低くとも Ag 含量は高い。

この鉱化帯の方鉛鉱では、Ag, Sb, Bi および Sn 含量は、xenothermal 型鉱床、その他の鉱脈鉱床、塊状鉱床の順で漸減している（第 29 図）。



Ge, Ga, In, Co, Mn は検出されず、Tl は、鉱脈鉱床で平均 3ppm、セノサル鉱床で平均 0.5ppm である

いずれも対数目盛であらわす

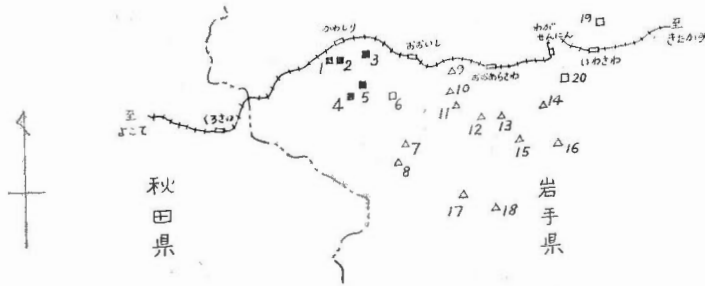
第 29 図 鉱床の分類別、方鉛鉱の微量成分変化図（新庄—玉造鉱化帯）
Variation diagram of minor elements in galenas from ore deposits of various types in Shinjo-Tamatsukuri sub-province

VI. 3 岩手県和賀鉱化帯の銅鉱床群

塊状鉱床とくに黒鉱式網状鉱床および黒鉱鉱床の鉱石鉱物の微量成分の分布が、鉱脈鉱床と著しい差異があることが、鉱床区全般についての統計的考察から指摘された。この点をさらに詳細に検討するために、黒鉱式網状鉱床では、岩手県和賀鉱化帯土畑鉱山周辺の銅鉱床群を例として挙げた。

岩手県和賀地方の横黒線南部に分布している銅鉱床群は、鉱脈鉱床と黒鉱鉱床との中間漸移型の形態を示

す黒鉱式網状鉱床と、銅-緑泥石脈の鉱脈鉱床とに大別され、「和賀鉱化帯」と呼ばれている（第30図）。



第30図 和賀鉱化帯鉱床分布図
Map showing the distribution of various ore deposits
in Waga sub-province

VI. 3. 1 地質と鉱床の概略

奥羽脊梁山地中央の和賀仙人付近に分布する古生層と、これを貫く花崗閃緑岩および変成古生層を基盤とし、その上に新第三紀層が、E, NE~W, SW に向かつて比較的緩傾斜で累重して広く分布している。これらの新第三紀層は、地域の南部で第四紀火山岩類に覆われている。また新第三紀完晶質岩は、この地域の中央部に露出しており、中新世下部の大石層のかなり上部まで貫いている。

この地域の新第三系の層序は、北村信 (1959)⁶⁹⁾ によれば次のとおりである。

階	地層名 (本地域)	層厚
北浦	花山層	
船川	黒沢層	300m+
女川	小繫沢層	80~120m
西黒沢・台島	川尻凝灰岩部層	300m±
	大石層 大石層下部	350m±
赤島・門前	大荒沢層	600m+
	基盤岩類	

鉱床はこれら新第三層中に賦存し、そのなかでも中新世下部層の大荒沢および大石層中には、銅-緑泥石脈型の鉱脈鉱床が、大石層上部の川尻凝灰岩部層の流紋岩類の中には黒鉱式網状鉱床が形成されている。

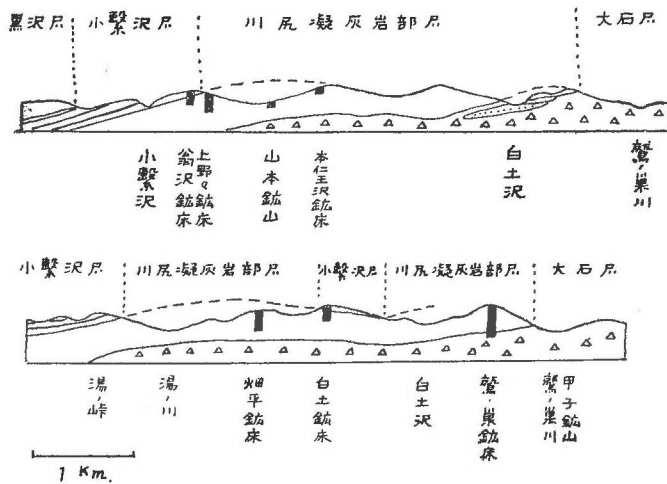
この地域とくに土畑鉱山を中心とする黒鉱式網状鉱床群は、相対的に地層の下部では鉱脈鉱床に漸移し、いくつかの鉱床の上部とくに小繫沢層の泥質岩が帽岩の働きをして、しかもその泥質岩中にまで鉱化作用の及んでいるところでは、黒鉄様鉄石を伴っている^{62) 73)} (土畑鉱山白土鉱床・翁沢鉱床等)。これらの鉱床の賦存位置を模式的に第31図に示す。

大津秀夫 (1959)⁶²⁾ らおよび関根良弘 (1961)⁷³⁾ らは、土畑鉱山の各鉱床について、鉄石の鉱物学的特性を明らかにし、鉱脈鉱床、黒鉱式網状鉱床ならびに小繫沢層中の黒鉄様鉄石の間には本質的な差異はなく同種の鉱化作用により形成されたことを確かめている。

VI. 3. 2 分析結果およびその検討

土畑鉱山を中心とする黒鉱式網状鉱床の鉄石鉱物の微量成分の分布・挙動を明らかにするために、これらの鉱床を便宜上さらに次のように分類し比較した。すなわち、

1. 黒鉱式網状鉱床 I
2. 黒鉱式網状鉱床 II
3. 銅-緑泥石脈型鉱脈鉱床



第 31 図 和賀鉱化帯土燧鉛鋳山付近鉱床賦存位置図
Section showing the relation between ore deposits
and strata in Waga sub-province

網状鉛鋳床Ⅰは、さきに述べた土燧鉛鋳山白土鉛鋳床・翁沢鉛鋳床などのように、小繫沢層の泥質岩およびその直下の大石層上部の川尻凝灰岩部層の地層中に黒鉛様鉛鋳石を形成しているような、相対的に上部の地層中に賦存している黒鉛様網状鉛鋳床をいい、網状鉛鋳床Ⅱは、大石層中-下部の地層中にあり、土燧鉛鋳山鷺ノ巣鉛鋳床などのように、網状鉛鋳床の下部で鉛脈鉛鋳床に移行している鉛鋳床をいう。

これらの鉛鋳床についての試料の採取は、土燧鉛鋳山白土鉛鋳床を網状鉛鋳床Ⅰの例として、鷺ノ巣鉛鋳床を網状鉛鋳床Ⅱの例として主として行なわれ、他の鉛鋳床での試料をこれにつけ加えた。この地域の鉛鋳床の主要構成鉛物は、黄銅鉛および黄鉄鉛であるので、分析試料の大半はこれら 2 鉛物であり、閃亜鉛鉛は、6 試料にすぎず、黄銅鉛 59、黄鉄鉛 31 の分析を行なった。

網状鉛鋳床Ⅰの例とした土燧鉛鋳山白土鉛鋳床における試料採取位置図を第 32 図に示す。

白土鉛鋳床は大石層上部川尻凝灰岩部層中の流紋岩類・凝灰岩中に賦存し、一部はその上部の小繫沢層の泥質岩中に鉛化作用を及ぼし、黒鉛様鉛鋳石を形成している。鉛鋳床内の地域により 62 号鉛鋳体、新鉛鋳体等と名付けられているが、いずれも一連の鉛化作用によるものである。鉛鋳床の富鉛部は、主として流紋岩中であり、凝灰岩中では劣化している。

さきに述べたように主要鉛鋳物としては黄銅鉛・黄鉄鉛であり、一部に閃亜鉛鉛・方鉛鉛・重晶石・石膏の少量を伴っている。

網状鉛鋳床Ⅱの主体となつている土燧鉛鋳山鷺ノ巣鉛鋳床は、大石層下部では八千代鍾で代表される鉛脈があり、大石層上部川尻凝灰岩部層中には、白土鉛鋳床に類似した風倉鉛鋳体で代表される網状鉛鋳床がある。鉛鋳物は大石層下部と同様である。

鉛脈鉛鋳床は、大荒沢層・大石層、下部中の裂か充填鉛鋳床で、銅-緑泥石脈型である。

このように、地層の下部より上部に向かつて、鉛脈鉛鋳床-網状鉛鋳床-黒鉛様鉛鋳床の順で、規則的に配列し、しかも一連の鉛化作用により形成されたものと考えられている。

これらの鉛鋳床群の地質的環境を考慮に入れて、各鉛鋳物の微量成分の分布および挙動を上述の鉛鋳床の分類に従つて検討した。

各鉛鋳物の微量成分分析結果を第 6 表にまとめ、黄銅鉛および黄鉄鉛の鉛鋳床の分類に従つた微量成分変化図を第 33, 34 図に示した。この地域の鉛鋳床の鉛鋳物の微量成分分布の一般的特徴としては、当鉛鋳床区の統計的結果と比較して、黄銅鉛および黄鉄鉛に、Bi および Mo 含量がやや高いことが挙げられる。

Xenothermal型鉛鋳床以外の鉛脈鉛鋳床では、相対的に鉛鋳床形成深度の深い銅-緑泥石脈型鉛鋳床の鉛鋳物に、

第 6 表 和賀鉛鉱化帯硫化鉛物中の微量成分
Analytical results of minor elements in various sulfide minerals from Waga sub-province

(単位: ppm ただし Fe のみ %)

試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn	Fe (%)
網-I															
土畑白土-228	*	200	*	20	200	*	*	5,000	*	7	250	*	40	25	1.5
---231	*	*	*	7	250	*	*	5,000	*	7	20	*	10	20	2.0
---263	*	100	*	40	80	*	*	4,000	*	*	10	*	25	50	1.8
---500	*	*	10	*	20	*	*	4,000	*	100	2	*	10	100	4.8
網-II															
土畑鷲ノ巣-61	*	*	5	5	80	*	10	2,000	*	50	5	*	20	20	1.2
---110	*	*	7	*	25	*	7	4,000	*	10	7	*	50	20	0.8

網-I 黒鉛式網状鉛床-I

網-II 黒鉛式網状鉛床-II

網-I 黒鉛式網状鉛床-I

網-II 黒鉛式網状鉛床-II

b. 黄銅鉛 (chalcopyrite)

(単位: ppm)

試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn
網-I														
土畑白土-61	1,000	*	5	5	*	*	*	—	*	*	5	2	*	10
---64	2,500	*	7	10	*	10	*	—	*	*	10	7	*	40
---67	500	*	*	*	*	50	*	—	*	*	*	5	*	20
---71	2,000	*	10	7	*	*	*	—	*	*	5	7	*	25
---80	800	*	*	*	*	*	*	—	*	*	10	*	*	20
---95	800	*	7	25	*	40	5	—	*	*	7	7	*	25
---112	400	*	80	*	5	40	*	—	*	*	40	*	2	80
---113	250	*	*	*	*	10	*	—	*	*	7	*	5	25
---119	200	*	*	5	7	*	*	—	*	*	*	*	*	40
---229	100	*	*	7	*	20	*	—	*	*	2	*	7	200
---237	1,500	*	40	5	*	10	20	—	*	*	20	*	*	80
---254	200	*	*	*	*	40	*	—	*	*	7	*	*	40
---267	250	*	*	5	*	10	*	—	*	*	7	*	*	60
---269	800	*	500	20	5	80	10	—	*	*	10	10	5	100

試料名	As	Sb	Bi	Gc	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn
土畑白土 一273	400	*	*	7	*	40	*	—	*	*	10	*	*	25
翁沢 一23	500	*	*	*	*	*	*	—	*	*	7	2	5	*
一24	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	5	*	20
一25	200	*	*	*	*	*	*	—	*	5	*	*	2	10
一36	100	*	*	*	*	*	*	—	*	7	*	*	5	10
網一II 土畑鷺ノ巣一13	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	2	*	2	20
一16	*	*	800	*	*	*	*	—	*	*	*	7	7	25
一17	*	*	500	*	*	*	*	—	*	*	*	5	5	10
一20	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	20	10	5	10
一21	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	7	*	*	10
一25	*	*	10	*	*	*	*	—	*	*	5	*	2	20
一26	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	5	*	2	20
一28	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	25
一30	*	*	1,000	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	25
一33	80	*	*	*	2	*	*	—	*	*	2	20	*	40
一37	*	*	200	*	5	25	7	—	*	*	*	7	*	80
一41	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	10	*	7	10
一43	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	5	*	10	25
一52	*	*	7	*	*	*	*	—	*	*	*	2	*	10
一61	250	*	*	*	*	*	*	—	*	*	25	5	*	10
一62	100	*	*	*	*	*	*	—	*	*	25	5	*	10
一63	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	40
一76	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	*
一88	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	15	*	5	10
一110	80	*	5	*	*	*	*	—	*	*	10	*	15	40
一111	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	2	*	7	10
—0	200	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	2	*	10
—1	500	*	7	*	*	20	*	—	*	*	7	5	10	25
山本 一2	80	*	*	*	*	10	*	—	*	*	2	*	7	10

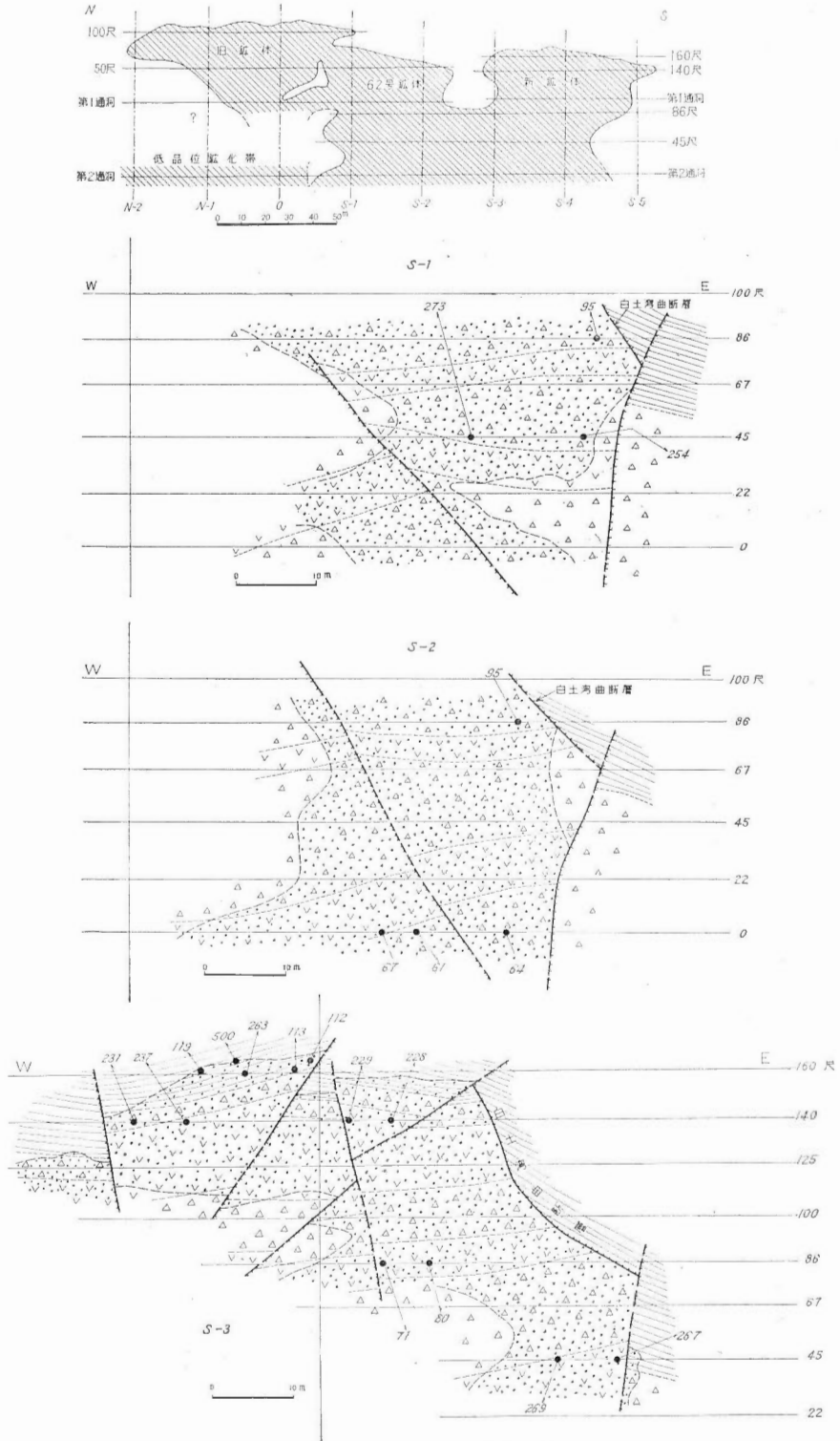
鉱床の 分類	試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn
鉱床	土畑鷺ノ巣—52	100	*	25	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	50
	—61	800	*	50	*	*	*	*	—	*	2	20	*	*	50
	—67	80	*	7	*	*	*	*	—	*	7	5	*	*	50
	土畑上野々—29	800	80	200	*	*	*	*	—	*	*	5	20	7	80
	—76	200	*	7	*	*	*	*	—	*	2	20	*	*	40
	山本—33	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	20	*	*	25
	—34	100	*	7	*	*	10	*	—	*	5	5	*	10	40
	—35	80	*	*	*	*	25	*	—	*	*	*	*	2	10
	甲子—1	100	*	10	*	*	*	*	—	*	7	40	*	*	50
	—2	80	*	10	*	*	*	*	—	*	*	7	*	2	25
	金当—1	*	*	7	*	*	*	*	—	*	5	5	*	2	20
	—2	80	*	10	*	*	*	*	—	*	*	7	*	5	*
	水沢—8	*	*	*	*	*	*	*	—	7	*	20	*	*	10
	—9	*	*	7	*	*	*	*	—	*	*	2	*	7	*
	—13	*	*	10	*	*	*	*	—	*	*	5	5	*	25
—26	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	15	
—27	100	*	*	*	*	*	*	—	2	2	*	2	*	20	
—28	80	*	*	*	*	*	*	—	2	*	*	*	2	10	
—29	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*	*	*	
鷺合森—14	*	*	200	*	*	100	100	250	—	*	5	*	*	5	
—18	100	*	*	*	*	10	10	40	—	*	10	*	*	25	

* 検出限界以下 — 分析していない

土畑鉱山白土鉱床 Shiratsuchi deposit, Tsuchihata mine

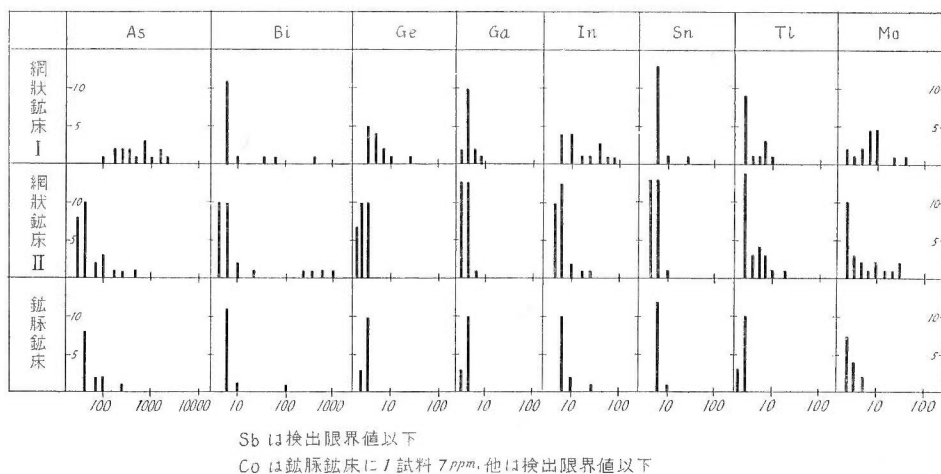
No.	Locality	Occurrence	No.	Locality	Occurrence
S-61	62号鉱体, 0尺L	Cp-Py ore in tuff breccia	W-13	3号鍾, -83尺L (W2.5-S2.8)	Cp-Py veinlet
S-64	62号鉱体, 0尺L	Cp impregnated ore in tuff breccia	W-16	3号鍾, -120尺L (W2.0-S3.5)	Cp impregnated ore
S-67	62号鉱体, 0尺L	Py impregnated ore in tuff breccia	W-17	3号鍾, -120尺L (W2.0-S3.5)	Cp ore
S-71	新鉱体, 86尺L	Cp ore in plagiolariparite	W-20	3号鍾, -120尺L (W2.0-S3.5)	Cp ore
S-80	新鉱体, 86尺L	Cp ore in plagiolariparite	W-21	3号鍾, -112尺L (W1.5-S2.5)	Cp ore
S-95	62号鉱体, 86尺L	Cp ore in tuff breccia	W-25	3号鍾, -112尺L	Cp-Py and secondary Cu ore
S-112	新鉱体, 160尺L	Cp ore in black shale			
S-113	新鉱体, 160尺L	Cp ore in tuff breccia	W-26	3号鍾, -112尺L	Cp ore
S-119	新鉱体, 160尺L	Cp-Py-Zb ore in black shale	W-28	3号鍾, -83尺L	Cp-Chl-Q ore
S-218	新鉱体, 140尺L	Cp-Py ore in plagiolariparite	W-30	3号鍾, -83尺L (W1.5-S2.5)	Cp-Chl ore
S-228	新鉱体, 140尺L	Zb-Py-Cp ore in plagiolariparite	W-33	3号鍾, -120尺L (W1.0-S2.2)	Cp-Chl-Q ore
S-229	新鉱体, 140尺L	Zb-Py-Cp ore in plagiolariparite	W-38	3号鍾, -105尺L (W1.7-S3.0)	Cp ore in clay
S-231	新鉱体, 140尺L	Zb rich ore in black shale	W-41	松蔓鉱体, No.2 L (W2.5-N1.5)	Cp-Py-Chl veinlet
S-237	新鉱体, 140尺L	Cp-Py ore in plagiolariparite	W-43	第2風倉, 中切L (E3.5-N0.5)	Cp-Chl ore
S-254	62号鉱体, 45尺L	Cp-Py ore in tuff breccia	W-52	3号鍾, -106尺L (W1.8-S1.7)	Cp-Py-Chl-Q ore
S-263	新鉱体, 160尺L	Zb rich ore in black shale	W-61	八千代鍾, +70尺L (E2.0-N0.8)	Py-Cp-Zb-Chl-Q ore
S-267	62号鉱体, 45尺L	Cp-Py-Zb ore in tuff breccia	W-62	八千代鍾, +50尺L (E2.0-N0.5)	Py-Cp-Zb-Chl-Q ore
S-269	62号鉱体, 45尺L	Py-Cp ore in tuff breccia	W-63	八千代鍾, +50尺L (E0.3-N0.3)	Py-Cp-Zb-Chl-Q ore
S-273	62号鉱体, 45尺L	Cp ore in tuff breccia	W-76	3号鍾, -112尺L (E0.3-N0.3)	Cp ore
S-500	新鉱体, 160尺L	Zb rich ore in black shale	W-88	3号鍾, -83尺L	Cp ore
			W-110	松蔓本坑	Zb-Cp ore
			W-112	松蔓本坑	Cp ore

土畑鉱山鷲ノ巣鉱床 Washinosu deposit, Tsuchihata mine



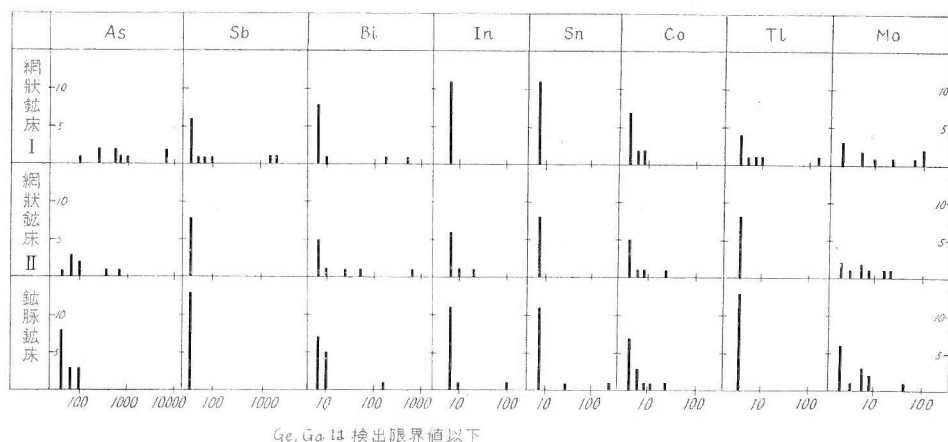
第 32 图 土畑鉱山白土鉱床試料採取位置図
 Sampling maps of Shiratsuchi ore body, Tsuchihata mine

とくに **Bi** の検出頻度および含量が高く、しかも蒼鉛鉱物の共生がみいだされている例が多い。この地域の鉱床の大半は、銅を主とする鉱床であるために、鉱石鉱物中に、総体的に **Bi** 含量が高い値を示すのであろう。また鉱石鉱物中に **Mo** 含量が高いことは、この地域の卯根倉鉱山付近の新第三紀層中にみられる当鉱床区で唯一つの低温生成の輝水鉛鉱の鉱化作用⁶⁷⁾ と関係があるためかもしれない。



第 33 図 鉱床の分類別、黄銅鉱の微量元素分布図 (和賀鉱化帯) (単位: ppm)

Distribution diagram of minor elements in chalcopyrites
from ore deposits of various types in Waga sub-province



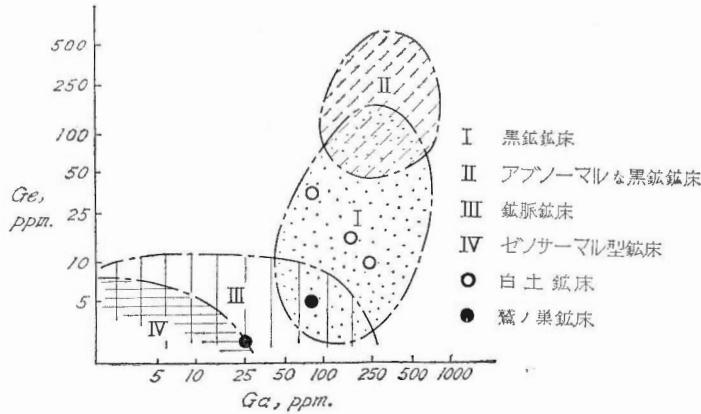
第 34 図 鉱床の分類別、黄鉄鉱の微量元素分布図 (和賀鉱化帯) (単位: ppm)

Distribution diagram of minor elements in pyrites from
ore deposits of various types in Waga sub-province

黄銅鉱——鉱床の分類に従って、黄銅鉱の微量元素の分布を検討すれば、第 33 図に示されるように、網状鉱床 I (主として土畑鉱山白土鉱床) の黄銅鉱は、**As**, **Ge**, **Ga**, **Tl** および **Mo** 含量が高く、しかも、**Bi** および **In** 含量も高い。とくに、S-263, 119, 267, 273, 500 のように小繋沢層あるいはその近傍に形成された黒鉄様鉱石の黄銅鉱でこの特徴を強く示している。網状鉱床 II (主として土畑鉱山鶯ノ巣鉱床) では、大石層下部の八千代鍾等の鉱脈と、上部の風倉鉱体等の網状鉱床とで形成されているが、黄銅鉱の微量元素の分布には大差はない。**As**, **Ge**, **Ga**, **Tl** および **Mo** 含量は、網状鉱床 I に較べて低くなつてきている。甲子・金当・草井沢・鶯合森等の銅-緑泥石脈型鉱脈鉱床では、網状鉱床 I で濃縮している元素はほとんど含まれず一般に微量元素に乏しい。

黄鉄鉱——第 34 図でみられるように、黄鉄鉱の微量成分分布は、黄銅鉱のそれと類似している。すなわち、網状鉱床 I では、As, Sb, Tl, Mo の濃縮が認められ、網状鉱床 II, 鉱脈鉱床の順でこれらの元素は減少し、とくに鉱脈鉱床ではこれらの元素に乏しい。しかしさきに述べたように、Mo 含量は鉱脈鉱床の黄鉄鉱でも高い。

土畑鉱山白土鉱床の S-218, 228 の黄鉄鉱は、コロフォラム組織を示し、Tl 含量が高く、As および Sb も同時に高含量を示し、これらの硫酸鉱物の共生が期待される。これらの黄鉄鉱中では、Mo 含量もあわせて高い。



第 35 図 閃亜鉛鉱の Ge と Ga 含量との関係 (和賀鉱化帯)
Relationship between Ge and Ga contents in sphalerite from Waga sub-province

閃亜鉛鉱——分析例が少なく、鉱脈鉱床の閃亜鉛鉱の分析例を欠いているのが、土畑鉱山白土鉱床の S-228, 231, 263 の閃亜鉛鉱、すなわち、黒鉛様鉱石中のものは、Sb, Ge, Ga および Mo 含量が高く、第 35 図で示す Ge-Ga 含量の関係図で、黒鉛鉱床域に分布する。

さきに述べたように、この地域の銅鉱床群は、同一の鉱化作用で形成されたと考えられているにもかかわらず、鉱床の相対的賦存位置、すなわち、上部の網状鉱床 I, II, 鉱脈鉱床のちがいで、鉱石鉱物の微量成分含量に大きな差異があることが明らかになった。

黒鉛式網状鉱床は、形態的には、黒鉛鉱床と鉱脈鉱床との中間漸移型を示すが、鉱石鉱物の微量成分の分布および挙動も、同じく中間漸移型を示している。

VI. 4 福島県与内畑鉱山加納鉱床

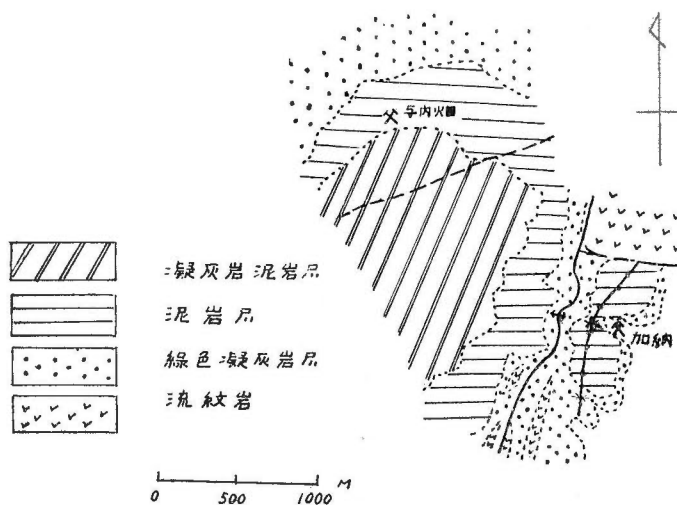
与内畑鉱山加納鉱床は、福島県耶麻郡熱塩加納村にあり、古くから日本有数の黒鉛鉱床として稼行されてきた。しかし現在はほとんど掘りつくされ、昭和 29 年に崩沢付近に発見された崩沢鉱体について黒鉛を採掘しているにすぎない。

加納鉱床付近の地質および鉱床については古くから報告されているが、最近では鈴木敦治 (1951)^{83) 84)} によりこの地域の層序学的研究が行なわれ、鈴木喜義・荻木浅彦 (1953⁸⁵⁾, 1954^{80) 81)}, 1955⁸⁶⁾ 1960⁸²⁾ による鉱床学的な研究がある。

IV. 4. 1 地質と鉱床の概略

鈴木・荻木 (1960)⁸²⁾ によりまとめられた地質および鉱床の概要は次のとおりである。

この地域の地質は下部より、中新世緑色凝灰岩層・泥岩層および凝灰岩・泥岩層からなり、流紋岩類が緑色凝灰岩層中に主として熔岩あるいは集塊岩状をなして分布している (第 36 図)。



第 36 図 会津盆地北方の地質図 (荳木・鈴木, 1960)
Geological map of the northern part of Aizu basin

この地域の層序は次のように対比される。

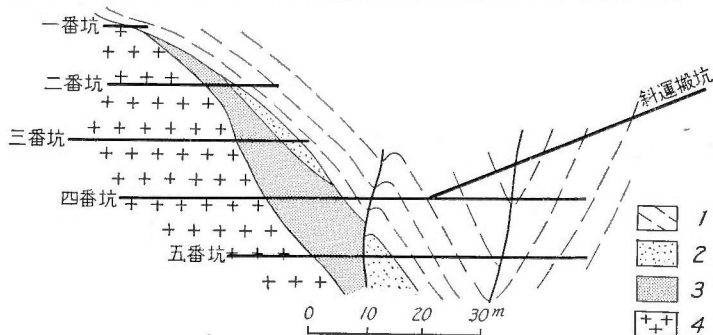
本地域	山都・萩野付近	地質時代
荳木・鈴木 (1960)	鈴木敬治 (1951) ⁸³⁾	
凝灰岩・泥岩層	塩坪層	} 上部中新世
泥岩層	漆窪層	
綠色凝灰岩層	萩野層	下部中新世

この地域の鉱床群のうち、最下部の綠色凝灰岩層中には、赤沢・黒森・黒岩・十文字等の鉱脈鉱床および網状鉱床が賦存し、一方、泥岩層中には与内畑・加納の黒鉱鉱床が形成されている。

この泥岩層は、綠色凝灰岩層を整合的に覆い、主として黑色泥岩・灰色凝灰質泥岩からなり、黑色泥岩は与内畑石膏鉱床の母岩となり、加納鉱床ではこれが帽岩的な位置を占めている。

上部の凝灰岩泥岩層中の鉱床はみられない。鉱床を支配している地質構造としては、加納鉱床は加納背斜の頂部に存在することが挙げられ、これによる構造支配が明らかである。

加納鉱床崩沢鉱体は、南・北鉱体からなり芋状形態をとり主として黒鉱からなる塊状鉱床である。鉱体は綠色凝灰岩層の角礫凝灰岩を母岩とし、灰色泥岩を帽岩として胚胎している (第 37 図)。



1 灰色頁岩, 2 砂質角礫凝灰岩, 3 黒鉱, 4 珪鉱

第 37 図 加納鉱床崩沢鉱体の鉱床, 地質概念図
Cross section of Kuzurezawa ore body, Kano deposit,
Yonaihata mine

第 7 表 福島県与内畑鉱山加納鉛鉱石および各硫化鉱物の微量成分

Analytical results of minor elements in Kuroko ores and various sulfide minerals from Kano deposit, Yonaihat mine

(単位: ppm ただし, Fe, Cu, Pb および Zn は %)

試料名	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Cd	Ni	Co	Mo	Tl	Ag	Mn	Fe (%)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	
黒鉛鉱石加納	1	200	25	80	7	120	25	—	*	*	80	50	150	—	—	—	—	—	
	2	800	50	25	10	20	10	—	*	*	100	40	20	—	—	—	—	—	
	3	500	800	7	40	80	40	—	*	*	40	40	200	—	12.31	2.30	6.37	25.44	
	4	200	250	20	20	100	10	25	—	*	60	7	80	—	10.85	4.78	4.70	20.63	
	6	400	500	*	10	80	*	*	—	*	40	25	400	—	—	—	—	—	
	7	200	400	*	120	40	*	*	—	*	25	20	100	—	—	—	—	—	
	8	1,000	400	7	80	150	15	20	—	*	100	80	150	—	11.74	2.92	8.34	23.85	
	9	1,500	400	80	10	120	10	40	—	*	250	400	200	—	—	—	—	—	
	13	200	100	*	25	40	*	*	—	*	20	5	120	—	15.40	1.83	3.29	19.32	
	黒鉛平均	555	325	24.5	34.8	83.3	12.2	14.0	—	*	78.3	74.0	169	—	12.58	2.96	5.68	22.31	
	黄鉛鉱石加納	250	*	*	5	7	*	*	—	*	*	5	10	7	—	32.73	7.38	tr.	1.85
	珪鉛鉱石加納	*	*	*	5	20	*	10	—	*	*	20	2	25	—	—	—	—	—
	閃亜鉛鉱加納	3	*	20	80	400	*	*	2,500	*	7	80	*	250	50	3.0	—	—	—
8		*	800	10	120	500	10	4,000	*	*	100	*	200	40	2.5	—	—	—	
11		*	400	*	50	250	7	5,000	*	*	20	*	80	50	2.5	—	—	—	
黄銅鉱加納	3	100	*	*	7	20	40	—	*	*	5	10	7	—	—	—	—	—	
	4	*	*	*	*	3	10	—	*	*	5	3	5	—	—	—	—	—	
	5	*	*	*	5	3	10	—	*	*	3	3	3	—	—	—	—	—	
	10	200	*	*	5	10	20	—	*	*	7	7	20	—	—	—	—	—	
	14	200	*	*	3	5	*	*	*	*	3	3	5	—	—	—	—	—	
黄鉄鉱加納	2	400	*	7	5	5	*	—	*	*	20	7	*	—	—	—	—	—	
	12	250	*	*	3	3	*	—	*	*	25	10	3	—	—	—	—	—	
	14	500	*	5	10	10	*	—	*	*	20	25	20	—	—	—	—	—	

* 定価限界値以下

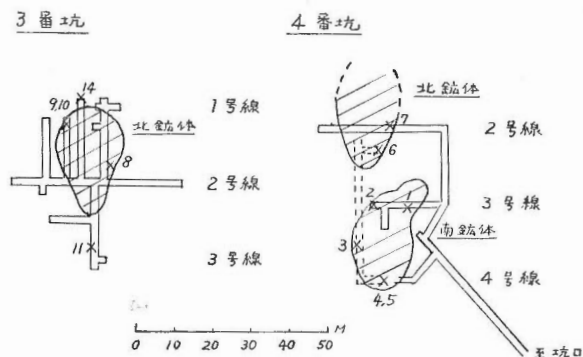
— 分析していない

加納—1 4 番坑 3 号線, 黒鉛と珪鉛との境界部
 加納—2 4 番坑 3 号線, 黒鉛中の黄鉄鉱に含む部分
 加納—3 4 番坑中段 3 号線, 典型的黒鉛 (粗粒)
 加納—4 4 番坑中段 4 号線, 黒鉛 (緻密)
 加納—5 4 番坑中段 4 号線, 黒鉛中の黄鉄鉱
 加納—6 4 番坑中段 2 号線, 黒鉛 (緻密)
 加納—7 4 番坑 2 号線, 黒鉛 (緻密)

加納—8 3 番坑 2 号線—1 北
 加納—9 3 番坑 2 号線—3 北
 加納—10 3 番坑 2 号線南
 加納—11 2 番坑南西—1
 加納—12 2 番坑北押
 加納—13 3 番坑 2 号線—1 北
 加納—14 3 番坑 2 号線—1 北
 (緻密) 黒鉛 (黄鉄鉛を含む)
 黒鉛中の黄鉄鉛
 黒鉛の下盤粘土中の淡色閃亜鉛鉱
 珪鉛
 典型的な黒鉛
 黄鉛

崩沢鉱体の鉱石は主として黒鉛鉱石で、その構成構物は、方鉛鉱・閃亜鉛鉱・重晶石を主とし、一部に黄鉛（黄銅鉱）を含み、少量の黄鉄鉱を伴なう。また角礫凝灰岩中の網状あるいは鉱染状の珪鉱がある。黒鉛鉱石は一般に細粒緻密暗黒色で、鉱石のある部分では、やや粗粒となり、閃亜鉛鉱の結晶がみられる場合もある。

黒鉛鉱石の一部では、鏡下で微細なコロフォラム組織を示している鉱石鉱物もみられる。崩沢鉱体の試料採取位置図を第38図に示す。



第38図 崩沢鉱体3, 4番試料採取位置図
Sampling map of No. 3 and No. 4 adits of Kuzurezawa ore body, Kano deposit

IV. 4. 2 分析結果およびその検討

加納鉱床崩沢鉱体の鉱石および鉱石鉱物の微量成分の分析結果を第7表に示す。

加納鉱床の黒鉛鉱石の化学成分は、花岡・小坂鉱山の黒鉛に較べて、やや鉛・亜鉛に富んでいる。

分析試料中、加納-1, 2は黒鉛と珪鉱の境界部の鉱石で黄鉄鉱に富み、-9は黄鉛を含む黒鉛、-10はその黄鉛である。加納-11は黒鉛下盤粘土中の淡黄色閃亜鉛鉱、-12は珪鉱、-14は黄鉛である。

黒鉛鉱石はいずれも As, Sb, Ge, Ga, Mo および Ag 含量に富み、黄鉛では Sb を欠く他、その他の微量成分も黒鉛に較べて低含量となっている。

これら黒鉛鉱石より、可能な範囲で各鉱石鉱物の分離を行なつたが、方鉛鉱についての完全な分離を行なうことはできなかった。70%程度の純度で分離し得た方鉛鉱の主要な微量成分含量は次のとおりである。

加納-3 試料の方鉛鉱 (ppm)

As	Sb	Bi	Ag	Mo
250—500	400—800	100—250	~500	~10

Tl は 10ppm 以下、Sn は含まれていなかった。

この方鉛鉱の結果、および他の鉱石鉱物の結果とを黒鉛鉱石の微量成分の検討に使用した。黒鉛鉱石の主要鉱石鉱物としては、さきに述べたように閃亜鉛鉱・方鉛鉱を主とし、これに黄銅鉱・黄鉄鉱を伴ない、重晶石が共生している。

分析表の主化学成分 (Cu, Zn, Pb, Fe) に S を結びつけ、これから各鉱石鉱物の量を概算し、これに各鉱物の微量成分含量の平均値を入れて検討した。すなわち、方鉛鉱は Sb, Bi, Ag を、閃亜鉛鉱は Sb, Ge, Ga および In, Sn, Mo の一部を、黄銅鉱では In, Sn の一部を充足させている。ところが、黒鉛鉱石では、明らかに、As, Sb, Ag, Mo および Tl が、これら鉱石鉱物だけでは相当量不足し、また Ge もやや不足している。

このことは黒鉛鉱石が、主要鉱石鉱物とともに、As, Sb, Ag, Mo, Tl, Ge を構成成分とする硫化鉱物あるいは硫塩鉱物により構成されていることを示唆している。

閃亜鉛鉱——塊状鉱床の閃亜鉛鉱で特徴的に濃縮している Sb, Ge, Ga, Mo 含量は、黒鉛から分離した

閃亜鉛鉱で著しく高く、黄銅あるいは珪鉛部の閃亜鉛鉱ではこれらの元素は低含量を示している。

黄銅鉱および黄鉄鉱——閃亜鉛鉱に較べて微量成分含量に乏しいが、Mo および Tl はすべての試料に検出されている。

Ⅶ. 結果の考察

東北日本内帯鉛鉱床全般について、鉛石中の各鉛石鉛物の微量成分含量を統計し、鉛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みいだした。すなわち、鉛脈鉛床とくに xenothermal 型鉛床では、In, Sn, Bi, Co の元素群が濃縮し、塊状鉛床では、As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl などの元素群が濃縮している。

また、形態を異にする個々の鉛床についての検討結果も、ほぼ同様の結果を示した。

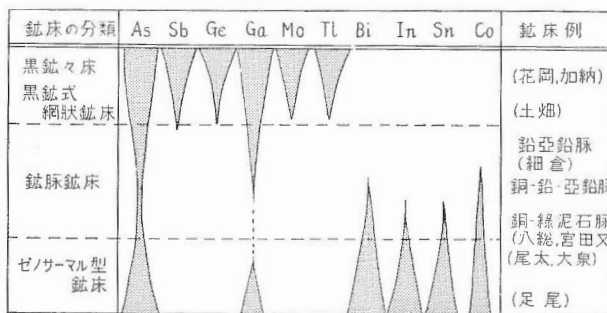
鉛脈鉛床における各鉛石鉛物中えの In, Sn などの元素群の濃縮は、鉛床の生成環境、地質的条件等を考慮に入れることにより、鉛液からの鉛石鉛物の分別沈殿に伴う元素の分別分配の現象で説明することができるが、塊状鉛床における上記の元素群の濃縮については、元素の分別分配の現象のみからは充分な説明はできない。

それゆえ、問題の焦点を塊状鉛床におけるこれら元素群の濃縮する機構の解明にしぼり、鉛脈鉛床については簡単に触れるに止めた。

これまでに明らかにされた各鉛石鉛物えの元素の濃縮を鉛床の形態別に示せば次のとおりである。

鉛石鉛物	I 鉛脈鉛床で濃縮する元素群	II 塊状鉛床で濃縮する元素群
閃亜鉛鉱	Fe・Bi・In・Sn・Co	Sb・Ge・Ga・Mo
黄銅鉱	Bi・In・Sn	As・Ge・Ga・Mo・Tl
黄鉄鉱	Bi・In・Sn・Co	As・Mo・Tl
方鉛鉱	Sn	Mo

これを模式的に図示すれば、第 39 図のようになる。



第 39 図 鉛床の分類別、鉛石鉛物の微量成分の挙動 (閃亜鉛鉱・黄銅鉱)
Schematic diagram showing the behaviors of minor elements in sulfide minerals (sphalerite and chalcopyrite) from ore deposits of various types in Inner Northeast Japan Province

Ⅶ. 1 鉛脈鉛床

典型的な xenothermal 型鉛床である足尾鉛床の例で明らかのように、またすでに報告した青森県尾太鉛

山⁹⁴⁾、山形県大泉鉱山⁹⁵⁾の例が示すように、鉱床の一部で高温生成鉱物の共生あるいは鉱石鉱物中に高温型組織を示している鉱石の鉱石鉱物中では、Bi, In, Sn, Co等の元素が濃縮している。とくに閃亜鉛鉱・黄銅鉱中のBi, In, Sn含量は著しく高い。

その他の鉱脈鉱床では、新庄一玉造鉱化帯の例でみられるように、xenothermal型の鉱脈鉱床に較べて、これらの元素群は、銅-緑泥石脈、銅-鉛-亜鉛脈、鉛-亜鉛脈の順で減少している。

これらの鉱脈鉱床は、当鉱床区では一般にその賦存している地層の層準は、新第三紀中新世中一下部の地層であるが、相対的な鉱床形成深度は、西村山鉱化帯⁶¹⁾、和賀鉱化帯²²⁾などの例が示すように、銅-緑泥石脈が最も深く、銅-鉛-亜鉛脈がこれに次ぎ、鉛-亜鉛脈が最も浅くなっている。水平的には、新庄一玉造鉱化帯でみられるように、中心に銅-緑泥石脈の鉱床が分布し、銅-鉛-亜鉛脈、鉛-亜鉛脈はその外側に分布する場合が多い。

このように、鉱脈鉱床を形成した鉱液は、xenothermal型鉱床を生成した比較的高温ではIn, Sn, Biなどの元素をかなりの量含んでいると推定され、温度の低下、圧力の変化、pHの変化などの物理的、化学的条件の変化によつて、鉱石鉱物を沈殿する。その際、高温の条件では、Bi, In, Snなどの元素は分別分配され、それぞれ最も結晶化学的に入り易い鉱石鉱物中に入るか、または蒼鉛鉱物、錫鉱物をつくり沈殿する。尾尾鉱山の鉱物共生関係、および鉱石鉱物の微量成分の分布はこれを示す良い例である。しかし、尾太鉱山⁹⁴⁾、大泉鉱山⁹⁵⁾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、鉱石鉱物の微量成分もこれに伴つて変化し、xenothermalな条件で生成されたと考えられる脈あるいは鉱体では、Bi, In, Snなどの含量は高いが、そうでない部分では低含量を示している。

これらのxenothermal型鉱床の生成については、鉱床学者は、鉱体の周辺部に新第三紀完晶質岩体が分布し、これらの岩体の侵入に伴つて岩漿の固結が地表近くで行なわれたために、その地下増温率の変化が著しく、その周辺の鉱床は生成時にこの影響を受け、高温鉱物の共生、高温型組織を示す鉱物の生成が、浅成鉱床にもかかわらず行なわれたと説明している¹⁰⁴⁾。

当鉱床区の多くの鉱床が浅岩漿系(火山底型)鉱床であるために、深成岩漿系の鉱床に較べて、鉱石鉱物の分別沈殿に伴う元素の分別分配が完全には行なわれず、xenothermal型鉱床以外の鉱脈鉱床でも、鉱石鉱物中で、低温生成にもかかわらず、Bi含量が高く、また時として、In, Sn含量が高いという現象が起こってくる。

この場合、相対的に鉱床の賦存深度の深い銅-緑泥石脈型鉱床で最もこの現象が著しく、次いで銅-鉛-亜鉛脈が、鉛-亜鉛脈型鉱床では、ほとんどこの現象はみられない。

このことは、鉱石鉱物の分別沈殿に伴う元素の分別分配が、鉱液をもたらした源岩漿からの径路の差に支配されていることを示しているといえよう。

塊状鉱床では一部の例外を除いては、鉱脈鉱床でみられるBi, In, Snなどの元素の含量は低い。

一般に東北日本内帯に分布する鉱床群のうち、鉱脈鉱床は新第三紀中新世の中一下部の地層、すなわち、門前・赤島階および台島・西黒沢階相当層準の地層の裂かを充填する鉱床であるが、塊状鉱床とくに黒鉱鉱床は、主として上部の女川階相当層準の地層中に胚胎しており、鉱床の賦存している地質的環境の差異も、鉱脈鉱床と塊状鉱床との鉱石鉱物の微量成分分布の著しい差異の原因を解決する一つの鍵となろう。

このように鉱脈鉱床では、xenothermal型鉱床のように高温の条件で生成したと考えられる鉱床の鉱石鉱物中に濃縮しているBi, In, Sn, Coなどの元素は、鉱液の物理的・化学的条件の変化に伴つて分別沈殿する鉱石鉱物中に分配され、次第に鉱液中でのこれらの元素の濃度は減少し、一般の鉱脈鉱床では鉱石鉱物中のこれらの元素の含量は低くなってくる。しかも、鉱床の相対的深度により、銅-緑泥石脈、銅-鉛-亜鉛脈の順でこれらの元素の含量は減り、塊状鉱床では一部の例外もあるが、これらの元素は著しく低含量となることも明らかとなつた。

Ⅶ. 2 塊状 鉱 床

塊状鉱床とくに黒鉱鉱床の鉱石および鉱石鉱物中には、鉱脈鉱床で普通に分布している元素群は、低含量

であるが、As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl などのように鉱脈鉱床の鉱石鉱物中にはほとんど検出されていない元素群が濃縮している。これは統計的結果、形態を異にする個々の鉱床の例からも明らかで、一般性をもっている。

塊状鉱床とくに黒鉱鉱床の形態の特異性、鉱石および鉱石鉱物の微量成分分布の異常性、地質的環境の相違などから、黒鉱鉱床は鉱脈鉱床とその生成条件に大きな差異のあることが示唆される。

塊状鉱床とくに黒鉱鉱床のこれらの元素の濃縮する機構を明らかにし、これに矛盾しない成因を推定するために、古くから論議された多くの黒鉱鉱床成因説の再検討、黒鉱鉱床の層序的位置および地質的環境の解明、黒鉱鉱石の研究結果等を解析し、この問題解明の基礎とした。

Ⅶ. 2. 1 黒鉱鉱床成因説の検討

黒鉱鉱床の成因についての論議は、中島謙造 (1899) のいわゆる熱泉鉱染説にはじまり、鉱染説、ガス説、黒鉱層説、熱水溶液による交代説など数多くの成因説が提出され、これらの諸説を総合すれば黒鉱鉱床生成のあらゆる条件を網羅していると考えられるほどである。このように黒鉱鉱床の成因説が数多く出されたのは、黒鉱鉱床がきわめて複雑であり、しかもそれぞれの鉱床によつて、その特徴を異にしているように見えるためである。

これらの成因説を大別すると、鉱層沈殿説あるいは海底温泉沈殿説を唱える同生説と、熱水溶液の交代作用、鉱液の気化沸騰あるいは鉱漿の進入等の後生説とに分けられる。

(1) 同生鉱床説

中島謙造の黒鉱鉱床の成因について、一見成層鉱床のように見えるが、多くの事実から鉱液による鉱染によるとする見解が発表された後、福地信也 (1902)¹⁷⁾・辻元謙之助^{28) 29)}は、小坂・鰐淵・宝などの黒鉱鉱床を調査し、いずれの鉱床も層状を呈することをみだし、これを鉱層沈殿により生成されたとした。

さらにこの後、大橋良一^{55) 56) 57) 58)}は小坂鉱山についての研究結果から、黒鉱が海成第三紀層中またはこれと石英粗面岩の境界部に発達すること、しかも鉱体には海成層の層理に平行するものが多いことをみだし、また鉱石中には温泉沈殿物に特有な膠状沈殿で生成したと考えられる構造をもつこと等の証拠を挙げ、黒鉱鉱床は海底に噴出した温泉から沈殿したとする海底温泉沈殿説を唱えた。

その後、黒鉱鉱床が熱水性溶液による交代作用により生成されたとする説が一般に受け入れられ、同生鉱床説は一時途絶えたが、最近の林宗一 (1960)²³⁾・堀越叡 (1960)³⁰⁾による小坂および花岡鉱山の研究は、ふたたび同生説を復活している。すなわち、林宗一は小坂鉱山元山鉱床について、鉱床の形態と構造、および黒鉱鉱石の研究を行なつて、鉱化作用の時期および様式を明らかにし、堀越叡は花岡-小坂地域の黒鉱鉱床の層序的位置を明らかにし、鉱床は主として中新世女川階相当層準の花岡層中に賦存し、層状を呈し下位から石膏・珪鉱・黄鉱・黒鉱・鉄マンの層序をもつと述べ、四国三波川変成帯中の合銅硫化鉄鉱床との鉱床および鉱石の類似性から、黒鉱鉱床はカルクアルカリ岩系の火山活動に伴なつて海底に供給された原物質から生成された母岩と同生鉱床であると考えた方がよいとした。

このように黒鉱鉱床を地質学的にみると同生説に都合のよい点も多い。

(2) 後生鉱床説

鉱漿の進入によると考えた鉱漿説などもあるが、これまで多く論議された気化沸騰説、および熱水溶液による交代作用説とくに後者が、後生説の主力をなしている。

平林武 (1911) は、黒鉱母液が非常に高温で過熱状態にあり、地表近くでガス化し、母岩を粘土化するとともに鉱物を沈殿して鉱床を生成したと考えた。多くの研究から、黒鉱母液が過熱状態にあつたとは考えられないが、比較的低温の溶液が地表近くで外圧が減ずるために沸騰し、溶液の一部が気化することは可能である。

木下亀城 (1944)³⁷⁾ は、多くの成因説、鉱床の研究結果を総合し、また多くの黒鉱鉱床の地質的關係を野外に観察し、鉱石の顕微鏡的観察結果とあわせて、黒鉱鉱床は比較的低温のアルカリ性熱水溶液による交代作用で形成されたと考えた。さらに黒鉱鉱床を形成した鉱化作用は、鉱床付近に存在する石英粗面岩 (流紋岩類)・安山岩と因果関係があることが多く、鉱床の母岩は、これらの火山岩類ではなく、第三紀堆積岩である場合が多いことを強調し、鉱床の形成には、頁岩・玄武岩等が帽岩として大きな役割りを果たし、これら不

透性岩石の存在が層状黒鉛鉱床を形成した大きな要素とした。

木下亀城の提唱したアルカリ性熱水溶液による交代説は多くの研究者に受け入れられ、黒鉛鉱床成因説についての討論は一段落をつけた。

このように黒鉛鉱床成因説は、アルカリ性熱水溶液による交代作用で生成されたとする後生説と、福地信世・大橋良一以来論議され、最近では、堀越勲・林宗一により推論された同生説とで代表されるが、その生成時の環境は、いずれの説も地表（海底）近くでの鉛床生成を考えている。すなわち、同生説では中新世女川階（あるいはその下部の西黒沢階）相当層準の地層堆積時の海底噴気による原物質の供給沈殿を、黒鉛鉱床が層状を呈し、しかもある一定の層準に賦存していることおよび下盤の流紋岩類により規制されていることから考え、後生説では、これらの地層堆積後、頁岩・玄武岩等の不透性岩石を帽岩として、地下より供給された熱水溶液の交代沈殿を考えている。

これらの結果を総合し、黒鉛鉱床の鉛石および鉛石鉱物中に濃縮している元素群は、いずれも海底噴気、熱水溶液より供給された可能性が強い。しかし、鉛床生成時の堆積環境の特異性から、外部からこれらの元素が供給される場合もありうるので、これについての検討も行なった。

Ⅶ. 2. 2 黒鉛鉱床え濃縮する元素の検討

黒鉛鉱床え濃縮する As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl などの元素群がいかなる機構で濃縮したか、さきに述べたように鉛床生成時に外部から供給されたとする場合と、鉛液より供給されたとする場合とについて検討した。

(1) 鉛床生成時に外部から供給された場合

この場合、黒鉛鉱床を賦存している新第三紀中新世女川階相当層準の地層の堆積環境をさらに詳しく解析し、またその堆積物の物理的ならびに化学的性質を明らかにせねばならない。しかし、これらの資料は乏しく、具体的な例から問題を解決することは困難である。

それゆえこれと類似の堆積物の資料より推論するほかはない。

東北日本内帯西側の中新世堆積物とくに女川階および船川階相当層準の堆積物は、日本有数の石油鉛床を胚胎しておりこれらの堆積物である頁岩あるいは泥岩中には有機物質に富んでいる。

Krauskopf (1955)⁴⁰⁾ の堆積物の微量成分の総括結果では、有機物質に富む黒色頁岩中には、地殻の平均値に較べて著しく、As, Mo, Ag などの元素を濃縮することを示している。また、Shaw (1957)⁷⁴⁾ は、これらの堆積物中に、Ge および Tl が生物を媒体とするか、あるいは地下より供給された H₂S により硫化物あるいは硫塩鉱物として濃縮する可能性のあることを述べている。Kuroda, Sandell (1954)⁴³⁾ は、モリブデンの地球化学的研究において、有機物質に富む堆積物には、著しく Mo の濃縮が見られることを明らかにしている。

このように有機物質に富む頁岩あるいは泥質岩中には、As, Mo, Ag, Ge, Tl などの元素の濃縮する可能性が強い。

このような堆積物の堆積時あるいは堆積後に、熱水溶液が上昇しこの堆積物中に噴出すれば、これらの元素はいずれも硫黄との親和力の強い元素であるので、溶液中の H₂S と反応して、硫化鉱物あるいは硫塩鉱物として沈殿する可能性がある。

当鉛床区の場合、中新世女川階相当層準の地層の堆積物中にこれらの元素を濃縮しうる可能性があり、しかも堆積時あるいは堆積後に熱水溶液が噴出して黒鉛鉱床を沈殿したと考えれば、As, Mo, Ag, Ge, Tl などの元素群が溶液から供給されなくとも、堆積物中に含まれているこれらの元素の濃縮沈殿で説明される。

しかし、これらの元素を著しく濃縮している黒色頁岩は、長い地質時代にきわめて静かに堆積したものが主であり、当鉛床区的女川階相当層準の堆積物でこのような堆積環境を考えることは無理が多く、これらの元素は同生鉛床と考える場合でも海底噴出の噴気あるいは溶液から供給されたとするのが無理のない考え方である。

これらの堆積物の地球化学的資料は今後この地域の鉛床の研究には必要となつてくると思われる。

(2) 鉛床を生成した鉛液（熱水溶液あるいは噴気）から供給された場合

多くの研究により、黒鉱鉱床の層序的位置は中新世のある一定の層準、主として女川階相当層準の地層中に賦存しており、ごく地表近くでの鉱床生成を考えている。

女川階相当層準の地層の含水泥質の堆積物があるいはその直後に行なわれた鉱化作用により地下から上昇してきた熱水溶液は、主として地層の裂かを通路としており、地表近くでこの含水泥質岩中に噴出したとする場合、下位の地層、溶液の通路となつた裂か中では、鉱液は地層の累重による岩圧に支配される。しかし地表近くで、含水泥質の不透性堆積物であつたために、これまで支配されていた岩圧は、静水圧に近い圧力の支配に変わる。また含水飽和の堆積物中であり、きわめて浅所のために、溶液は急冷され沈殿が起こる。

このような現象が起こつた時、溶液中に含有されている金属元素の間でも、その存在様式に急激な変化が起こり、また溶液のうける物理的・化学的条件の変化も当然考えられる。

熱水溶液中では、金属元素の多くは、水溶液中の陽イオンとして存在し、おもな陰イオンはハロゲン元素（主として Cl^- ）で、pH は中性またはアルカリ性であり、また炭酸、硫黄化合物も比較的多量に含まれていることは、多くの研究者により推定されている。

このような熱水溶液が比較的深所で岩圧の支配を受けている時には、液相と気相の分離は多くの場合起こらず、温度、圧力等のゆるやかな変化に従つて鉱石鉱物を分別沈殿し、微量成分元素もこれに伴つて分別分配される。この場合、鉱石鉱物の結晶化学的特性に従つて入り易い鉱物中に元素は分配される。しかし、熱水溶液中の金属元素のうち、多原子価でしかも沈殿した鉱石鉱物の主成分元素と、イオン半径、共有結合

第 8 表 ハロゲン化物の沸点 (1 atm.)
Boiling points under 1 atm. for halides

Compound	Boiling point (°C)	Compound	Boiling point (°C)
HF	19.4	GaCl_3	217
HCl	-85.0	InCl_3^*	appro600
SeF_4	100	TlF	300
SeF_6	-39	TlCl	80.6
SeCl_4	288	CdCl_2	670
TeF_6	-35.5	HgF_2	650
TeCl_2	324	HgCl	383.7
TeCl_4	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_5	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 AgNO_3 を用いた

半径等が著しく異なる時には、途中の過程で分別分配されずに熱水溶液中に残つてくる。As, Sb, Ge, Ga, Tl, Mo などの元素がこの例である。

上昇してきた熱水溶液が、これまで支配されていた岩圧から急に静水圧に近い圧力の支配に変わった場合圧力の低下から溶液の沸騰が起り、液相と気相とに分離し、液相中での鉱物の沈殿を促がす。この時急冷されれば、液相、気相部よりの種々の鉱物が同時に沈殿共生する。液相、気相分離のさいには、CO₂, H₂S, SO₂, H₂O などとともに、金属元素のハロゲン化物（主として塩化物）で低沸点の化合物は気相部に移り、高沸点でしかも溶液中で高濃度を示す元素群は液相中に残る。

このように多原子価で、しかもイオン半径、共有結合半径等が主要鉱石鉱物の主成分元素と異なり、ハロゲン化物の沸点が低い元素群は限られてくる。これらの化学的性質の類似した元素として、As, Sb, Ge, Ga, Tl, Mo, W, Se, Te, Si, Hg が挙げられる。

第8表は、金属元素のハロゲン化物（とくに塩化物および弗化物）の標準状態における沸点を挙げた²⁰⁾ (21) (22)。

第8表で明らかなように、鉱床中の主要鉱石鉱物の主成分元素である Fa, Zn, Cu, Pb に較べて、上述の As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl などの元素のハロゲン化物の沸点は著しく低い。

これらの結果から、黒鉱鉱床について微量成分の挙動をおもな立場とする地球化学的見地から解釈すれば次のとおりである。

地下深所から地層の裂かを通路として上昇してきた熱水溶液は、地表近くでこれまで支配されてきた岩圧から静水圧に近い圧力の支配に変わる。この圧力の低下により溶液は沸騰し、液相、気相の分離が起り、液相部からの鉱石鉱物の沈殿を促し、気相部に集まつた元素群も、地表近くしかも不透性岩石の存在のために急冷され、液相、気相部から同時に種々の鉱物が沈殿共生し生成した鉱床が黒鉱鉱床であろう。このさい、地表近くまで途中の溶液の通過経路において分別されず、しかも低沸点のハロゲン化物をつくる元素群が主として気相部に集まる。黒鉱鉱床の鉱石および鉱石鉱物中に特徴的に濃縮している As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl は、いずれも上述の化学的性質の類似を示している。さらに Se, Te, Hg および W もこの特徴をそなえているが、本研究では Se, Te, Hg の分析を行なっていないため、これらの元素の問題については今後の研究により確かめられるであろう。W はこれらの元素に較べて親石性が強いために硫化鉱物中で検出されないものと考えられる^{注4)}。

このような考え方で、当鉱床区の黒鉱鉱床、黒鉱式鉱床を2, 3の実例から考察した結果を次に示す。

Ⅶ. 2. 3 個々の塊状鉱床の例

(1) 福島県与内畑鉱山加納鉱床

さきに分析例として挙げた加納鉱床崩沢鉱体の場合、鉱床は中新世上部の泥岩・凝灰岩層すなわち女川階あるいはそれに近い層準の地層中に賦存し、灰色泥岩が帽岩の役割りを果して鉱床は生成している。

黒鉱鉱石は主として閃亜鉛鉱・方鉛鉱・重晶石を主要構成鉱物とし、黄銅鉱・黄鉄鉱を伴っており、細粒緻密である。この黒鉱鉱石および鉱石鉱物の微量成分分析結果から、上述の構成鉱物の他に、As, Sb, Ge, Ag, Mo, Tl の鉱物共生の可能性が示唆されている。

これらの事実から、加納鉱床崩沢鉱体の黒鉱も前章で述べた機構により、生成したと考えられる。

この点を明らかにするために、崩沢鉱体の黒鉱鉱石および各鉱石鉱物の微量成分含量を縦軸にとり、横軸に金属ハロゲン化物（塩化物）の沸点をとつて点示した（第40, 41図）。

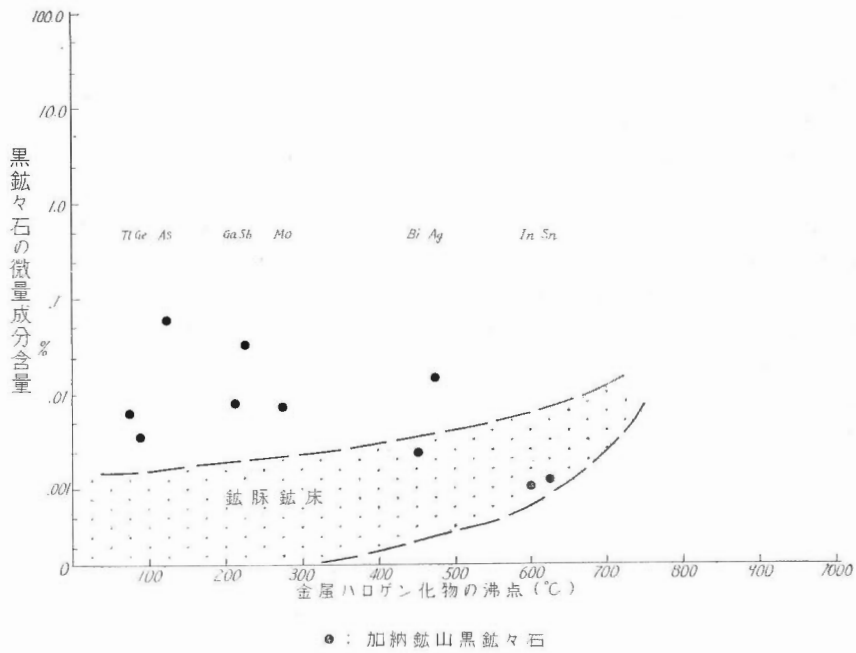
またこの図に当鉱床区の鉱脈鉱床の鉱石（概算）および各鉱石鉱物の微量成分含量と沸点との関係をあわせて図示した。

第40, 41図から明らかなように、低沸点ハロゲン化物をつくる金属元素の濃縮の度合いは、黒鉱鉱石で最も大きく、閃亜鉛鉱がこれに次ぎ、黄銅鉱・黄鉄鉱の順となつている。しかし、このうち黄鉄鉱は主として珪鉱中から分離した試料である。

黒鉱鉱石中に、As, Sb, Ge, Ag, Mo, Tl などの元素が各鉱石鉱物へ分配されずに残っていることは、

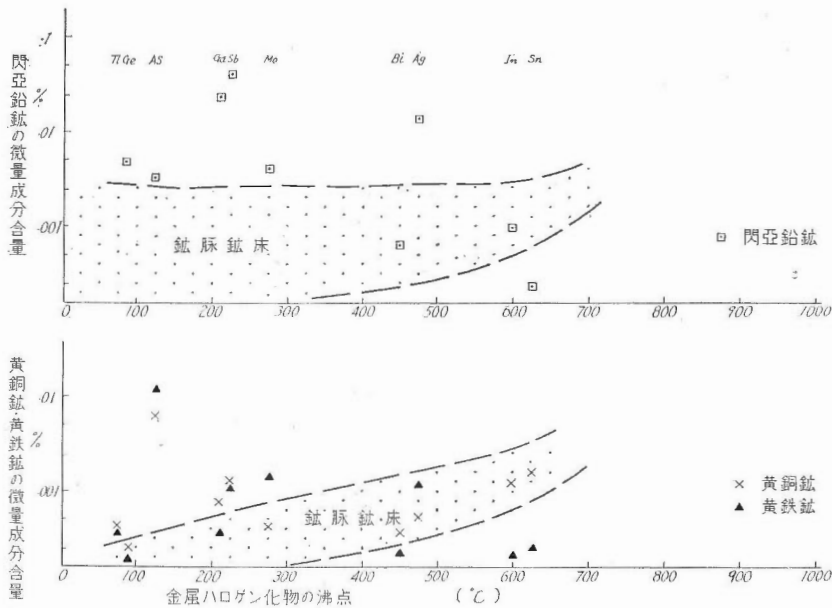
注4) 山形県西村山鉱化帯の見立鉱山の最末期の鉱化作用により生成した赤鉄鉱—石英脈中で、赤鉄鉱と共生しているタングステン鉱物を発見している。このタングステン鉱物は現在同定中である。

高橋清・伊藤司郎・大津秀夫（未発表）



第 40 図 黒砒々石の微量成分含量と金属ハロゲン化物の沸点との関係
(福島県加納砒山)

Relationship between the content of minor elements in Kuroko ores from Kano deposit and boiling points of various chlorides



第 41 図 閃亜鉛砒・黄銅砒および黄鉄砒の微量成分含量と金属ハロゲン化物の沸点との関係
Relationship between the content of minor elements in sphalerite, chalcopyrite and pyrite from Kano deposit, and boiling points of various chlorides

鉱床を形成した熱水溶液の急激な物理的・化学的条件の変化のために、液相部と気相部とに分離し、液相部に残った Fe, Cu, Pb, Zn などの元素で構成された鉱石鉱物の沈殿とともに、気相部に濃縮した As, Sb, Ge, Mo, Tl などの元素が硫化鉱物・硫酸塩鉱物として沈殿共生していることを示している。

これまでの黒鉱鉱石の研究成果として、四面銅鉱・硫砷銅鉱・ルソン銅鉱・ゲルマナイト等の鉱物が記載されているのは、この事実を裏書きしている。

これら黒鉱鉱床で濃縮している元素群と対称的な熱水溶液から鉱石鉱物の分別沈殿に伴って分別分配され、高温の分別の進まない条件で濃縮し、分別の進むとともに次第に減少する Bi, In, Sn などの元素は、加納鉱床の鉱石および各鉱石鉱物中では低含量を示し、この鉱床を形成した熱水溶液は、元素の分別分配が進んだ状態にあつたことを示している。

このように黒鉱鉱床では熱水溶液から沈殿生成した閃亜鉛鉱・黄銅鉱・黄鉄鉱・方鉛鉱などとともに、一たん気相部に濃縮し、ふたたび沈殿共生した As, Sb, Ge, Mo, Tl などの元素からなる硫化鉱物・硫酸塩鉱物の存在が示唆される。また理論的には、Se, Te, Hg および W の鉱物の共生も可能性が高い。

黒鉱鉱石は一種の Telescoping ore と考えられているが、上記の機構で黒鉱鉱床が生成したとすると、一般の Telescoping の現象とは異なってくる。

黒鉱鉱床の黒鉱・黄鉄および珪鉱中の各鉱石鉱物中の微量成分含量は、黒鉄→黄鉄→珪鉄の順で、As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl など黒鉱鉱床に特徴的に濃縮する元素の含量が減り、鉱床の生成順序と密接に関係し、黒鉄中の気相部に集まり、しかも液相部から沈殿した鉱石鉱物と共生している低沸点ハロゲン化合物をつくる元素の濃縮がもつとも大きかつたことを示している。また黄鉄・珪鉄の順でこの影響が小さくなつていて考えられる。

(2) 和賀鉱化帯の銅鉱床群の例

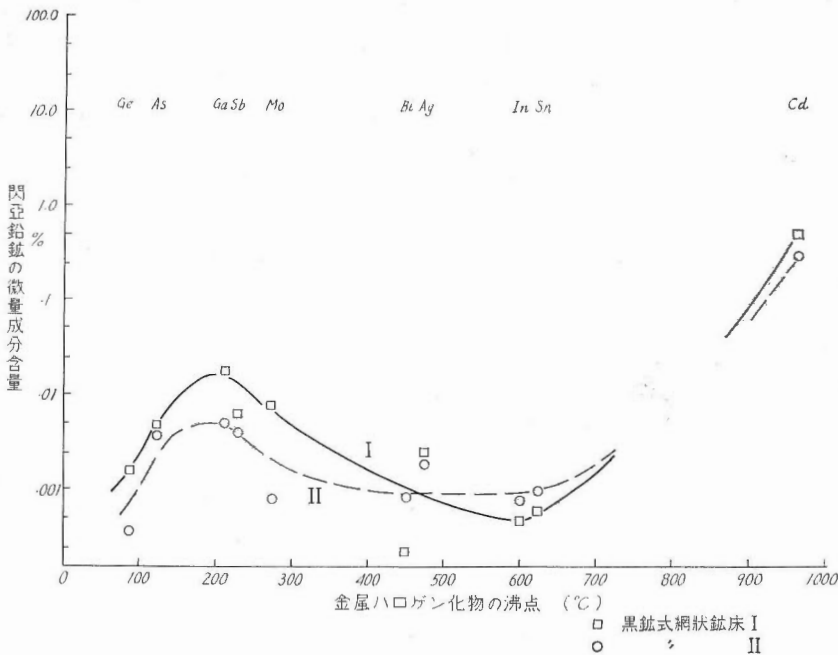
黒鉄鉱床が、地表近く、しかも不透性の含水泥質堆積物の存在により、地下より上昇してきた熱水溶液の圧力の低下から、溶液が沸騰し、液相部、気相部に分かれこれらが急冷により、ほぼ同時に沈殿生成したとする上述の考えで、鉱石および鉱石鉱物中の微量成分分布の異常性を無理なく説明しようが、黒鉄鉱床と鉄脈鉱床との中間漸移型の形態を示す黒鉄式網状鉄床について、和賀鉱化帯の銅鉱床群の分析結果により検討した。

さきに分析例として述べた和賀鉱化帯とくに土畑鉱山周辺の銅を主とした網状鉄床群の鉱石鉱物の微量成分の分布、挙動は鉄床学的観察と同じように、黒鉄鉱床と鉄脈鉱床との中間漸移型を示す。すなわち、土畑鉱山白土鉄床および翁沢鉄床で代表される「網状鉄床Ⅰ」では、女川階相当層準の小繋沢層の泥岩中まで鉱化作用を受け黒鉄様鉱石を形成し、鉄床の賦存位置もこの地域では最上位を占めている。この「網状鉄床Ⅰ」の鉱石鉱物中では、黒鉄鉱床で濃縮している As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl 含量が高い。土畑鉱山鷲ノ巣鉄床で代表される「網状鉄床Ⅱ」では、下部で鉄脈鉱床に移行し、鉄床の賦存位置は「網状鉄床Ⅰ」の下位を占めている。「網状鉄床Ⅱ」の鉱石鉱物中では、「網状鉄床Ⅰ」に較べて、As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl 含量は減少している。

銅-緑泥石脈の鉄脈鉄床では、「網状鉄床Ⅰ」で濃縮している元素はほとんど含まれず、鉄脈鉄床に特徴的な In, Sn, Bi などの元素が含まれている。このようにこの地域の銅鉄床群が同一の鉱化作用により形成されたと考えられているにもかかわらず、鉄床の形態の違いにより、鉱石鉱物中の微量成分の分布に大きな差異がある。これを説明するために、黒鉄鉱床で考察した微量成分の濃縮機構をこの地域の鉄床に適用し検討した。

第42図は、この地域の鉱石鉱物(例として閃亜鉛鉱)の微量成分含量を、それぞれの鉄床の分類に従って平均し、各元素の平均含量を縦軸に、各元素のハロゲン化合物(とくに塩化物)の沸点を横軸にとり図示した。この図から明らかなように、低沸点ハロゲン化合物をつくる元素群は、「網状鉄床Ⅰ」で最も濃縮し、「網状鉄床Ⅱ」ではやや減少し、鉄脈鉄床ではほとんど含まれていない。

「網状鉄床Ⅰ」では小繋沢層の泥岩中に黒鉄様鉱石を形成している。これは黒鉄鉱床についての考え方を適用すれば、上昇してきた熱水溶液が地表近くで圧力の低下が起り、溶液は沸騰し、小繋沢層の不透過性泥岩の存在と、地表近くでの現象のために急冷され、沸騰により液相、気相部に分離した元素群が同時に沈殿



第 42 図 閃亜鉛鉱の微量元素含量と金属ハロゲン化物の沸点との関係 (和賀鉱化帯)

Relationship between the content of minor elements in sphalerite from Waga sub-province and boiling points of various chlorides

し、黒鉱様鉱石を形成したものと考えられる。このような現象のために、相対的に上位の小礫層に接して賦存している「網状鉱床 I」では、この影響を強く受けて、気相部に濃縮する低沸点ハロゲン化物をつくる元素が濃縮し、相対的に下位に賦存しその下部で鉱脈鉱床に移行している黒鉱式「網状鉱床 II」ではこの影響が少なくなり、鉱脈鉱床では全く影響されず鉱石鉱物の分別沈殿に伴う元素の分別分配のみに支配されたものと考えられる。

黒鉱式網状鉱床の検討結果は、黒鉱鉱床で濃縮している元素が、鉱床生成時に外部から供給されたのではなく、地下から上昇してきた熱水溶液より供給されたことを示し、また黒鉱鉱床と鉱脈鉱床との成因的関連性を確かめる上で大きな意義が認められる。

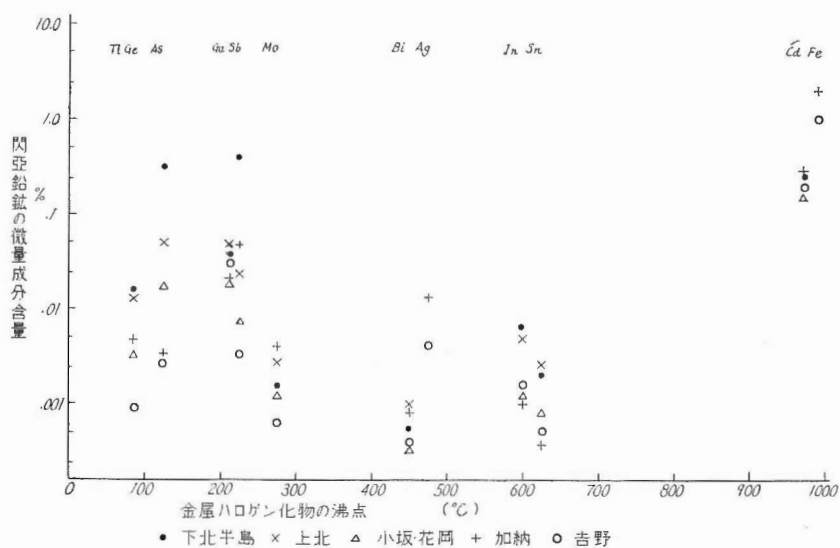
Ⅶ. 2. 4 黒鉱鉱床相互の比較

この鉱床区全般について、黒鉱鉱床の黒鉱中の鉱石鉱物の微量元素を比較することは、それぞれの鉱床生成時の条件を推定する一手段として意味がある。

鉱石鉱物の微量元素の統計的考察のさいに述べたように、下北半島の黒鉱鉱床群、上北鉱山上ノ沢鉱床の黒鉱では、他の黒鉱鉱床と比較して、As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl などの含量が高く、しかも Bi, In, Sn もかなりの含量を示す。ところがこれら以外の黒鉱鉱床では、一般に In, Sn, Bi は検出されず、また黒鉱鉱床に特徴的に濃縮している元素の含量もそれほど高くはない。閃亜鉛鉱のこの関係は、さきに述べた第7, 8 図の Ge-Ga 含量の関係図および Ga-In の関係図で、両者の差異は明らかに区別される。

黒鉱鉱床が熱水溶液の地表近くで外的環境の変化により、溶相、気相部と分離し、ふたたび同時に沈殿し形成されたものとすれば、鉱床生成時の初条件、すなわち、熱水溶液の温度、圧力、含有元素含量の濃度(元素の分別分配の度合)等の差によつて、黒鉱鉱床の黒鉱の構成成分も当然異なつてくると考えられる。

この問題を推論するために、各鉱石鉱物の微量元素含量と、各元素のハロゲン化物の沸点との関係を各黒鉱鉱床別に図示した。鉱石鉱物としては、閃亜鉛鉱と黄銅鉱とを選び、鉱床は下北半島の黒鉱鉱床群、上北鉱山上ノ沢鉱床、小坂、花岡、花輪、加納および吉野の各鉱床を選んだ(第 43, 44 図)。

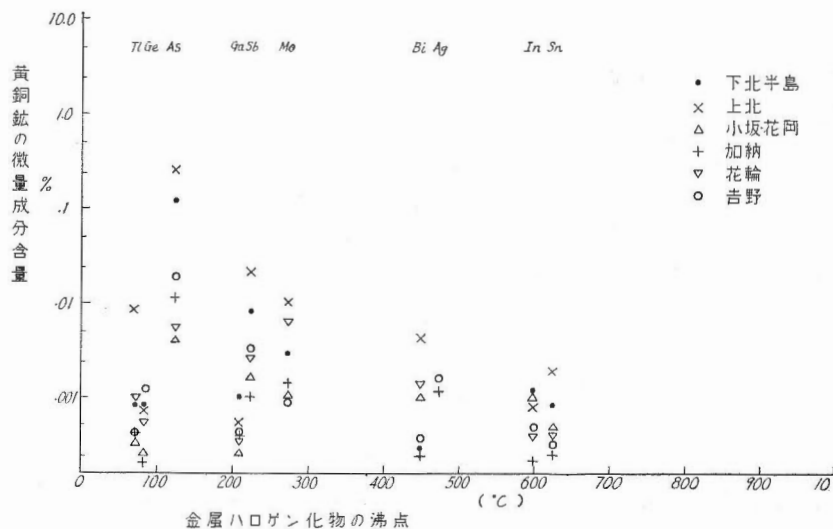


第 43 図 黒鉱鉱床の閃亜鉛鉱の微量元素含量と金属ハロゲン化物の沸点との関係
Relationship between the content of minor elements in sphalerite from various Kuroko deposits and boiling points of various chlorides

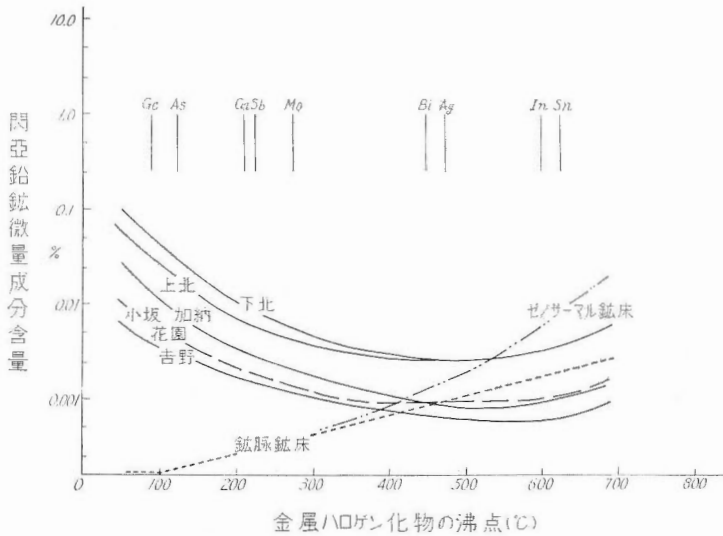
第 45 図は、第 43 図を模式的にまとめたもので、閃亜鉛鉱の微量元素含量の各鉱山別の平均値とハロゲン化物の沸点との関係をいれた。

またこの図に鉱脈鉱床および xenothermal 型鉱床の閃亜鉛鉱についての関係もあわせて図示した。

黒鉱鉱床に較べて、低沸点ハロゲン化物をつくる元素の濃縮は鉱脈鉱床ではほとんど認められない。黒鉱鉱床ではこれらの元素の濃縮は著しいが、In, Sn, Bi など鉱石鉱物の分別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、アブノーマルな黒鉱鉱床と仮称した下北半島の黒鉱鉱床群上北鉱山上ノ沢鉱床では、低沸点ハロゲン化物をつくる元素の濃縮の度合いも高く、また In, Sn 含量も、



第 44 図 黒鉱鉱床の黄銅鉱の微量元素含量と金属ハロゲン化物の沸点との関係
Relationship between the content of minor elements in chalcopyrite from various Kuroko deposits and boiling points of various chlorides



第 45 図 閃亜鉛鉱による黒鉛鉱床相互の比較図 (花園は花園の誤り)

Schematic diagram showing the relationship between the content of minor elements in sphalerite from various Kuroko deposits and boiling points of chlorides

xenothermal 型鉱床のそれに近い。これは黒鉛鉱床生成時の熱水溶液が、比較的高温のために、通過経路での元素の分別分配が完全には行なわれておらず、溶液中の In, Sn, Bi などの含量が高く、しかも圧力低下に伴う沸騰のさいの液相、気相部の分離が激しく行なわれ、気相部に濃縮する低沸点ハロゲン化物、 H_2S 、 SO_2 、 CO_2 、 H_2O などの濃縮の度合いが大きくなり、これらが主要鉱石鉱物と沈殿共生するさいには、鉱石および鉱石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)¹⁸⁾ らは、黒鉛鉱床の母岩の変質に伴う粘土鉱物の研究を、下北半島青森鉱山および上北鉱山で行ない、ダイアスポア・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鉛鉱床であると述べたが、鉱石鉱物の微量成分の挙動もさらにこの事実と一致している。

加納・小坂・花園・吉野の各鉱床では、低沸点ハロゲン化物をつくる元素の濃縮の度合いは、加納>小坂≒花園>吉野 の順であり、

In, Sn, Bi 含量では、

小坂≒花園>加納>吉野 の順である。

このように黒鉛鉱床相互間でも、鉱石および鉱石鉱物の微量成分の分布が異なっている。これは鉱床生成時の初条件、熱水溶液の温度、圧力、溶液中の元素の濃度、等の条件および鉱床生成に関与する生成の場の条件 (例えば不透性泥質岩の物理的性質等) の違いによつて異なつてくると解釈した。

VIII. 結 論

金属鉱床の各鉱石鉱物中の微量成分含量が鉱床生成時の条件と関連性をもつか否かは、多くの立場から論議が進められている。

本研究では、東北日本内帯のいわゆる“グリーンタフ”地域に分布している多くの熱水性鉱床について、硫化鉱物の微量成分を地球化学的立場から検討し、硫化鉱物の微量成分含量が鉱床生成時の条件と密接に関係のあることを結論づけた。

結果の検討は、分析結果の統計的処理と、個々の鉱床の解析とに分けて行なわれ、これを基礎として、種類の鉱床の鉱石鉱物の微量成分の挙動を考察した。

そのおもな点としてあげるのは、次の項目にまとめられる。

(1) 各鉍石鉍物の微量成分の統計的結果は一般に Ni, Co 含量とくに Ni 含量がきわめて低く低温生成の可能性を示している。それにもかかわらず, Bi, In, Sn の検出頻度がやや高い。

(2) 鉍床の形態別——黒鉍床, 黒鉍式網状鉍床, 鉍脈鉍床, xenothermal 型鉍床——に, 各鉍石鉍物の微量成分含量を統計した結果は, xenothermal 型鉍床では, In, Sn, Bi, Co などの元素が著しく濃縮し, その他の鉍脈鉍床では漸減し, 黒鉍床ではほとんど含まれないこと, および As, Sb, Ge, Ga, Mo Tl の元素が逆に黒鉍床のみで濃縮していることが明らかとなり, 鉍石鉍物の微量成分含量は, 鉍床の形態により規則的に変化し, 鉍床の生成時の条件と密接に関係していることを示した。

(3) 統計的結果および個々の鉍床についての解析から, 鉍脈鉍床の鉍石鉍物中の微量成分含量は, 鉍液の物理的, 化学的条件の変化により起こる鉍石鉍物の分別沈殿に伴う元素の分配により支配されたと推論される。xenothermal 型鉍床では未分別の状態にあり, その他の鉍脈鉍床では分別分配が進んだ状態にあつたと考えられる。

(4) 黒鉍床, 黒鉍式網状鉍床で濃縮している As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl については, 鉍脈鉍床におけるような元素の分別分配の現象だけでは解釈されず, 生成条件の特異性を示唆している。

(5) これらの元素の濃縮した機構を黒鉍床の地質的環境, これらの元素の化学的性質の類似性等から, 「地下から上昇してきた熱水溶液が地表近くで圧力を低下し, これにより沸騰が起こり液相部と気相部に分離し, 気相部には H_2O , H_2S , SO_2 , CO_2 などの他に低沸点ハロゲン化合物が集まる。この時, 地表近くでしかも不透性の泥質岩などの存在で, 急冷され液相, 気相部の構成元素が同時に沈殿したのが黒鉍床であり, 低沸点ハロゲン化合物をつくる元素として As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl, Hg, Se, Te および W が挙げられる」と考えた。

(6) この考えで, 黒鉍式網状鉍床を考察した場合も, 十分に解釈し得る。

以上のことを総括すれば, 東北日本内帯に分布する諸鉍床は, ほぼ同時期の鉍化作用により生成され, 大部分は低温生成の熱水性鉍床であるにもかかわらず, 鉍石鉍物の微量成分は鉍床の生成条件と密接な関係をもち, とくに黒鉍および黒鉍式網状鉍床では, As, Sb, Ge, Ga, Mo, Tl の濃縮が著しく, 特殊な機構を仮定して解釈した。

文 献

- 1) Ahrens, L. H. : Spectrochemical analysis, Addison-Wesley Press, 1950
- 2) Ahrens, L. H. : The use of ionization potentials, I. Ionic radii of the elements, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 2, p. 155~169, 1952
- 3) 浅野五郎 : 足尾鉍山における晶洞の生成と鉍化作用との関係についての一考察, *鉍山地質*, Vol. 2, p. 59~74, 1952
- 4) Auger, P. E. : Zoning and district variations of the minor elements in pyrite of Canadian gold deposits, *Econ. Geol.*, Vol. 36, p. 401~423, 1941
- 5) Bjørlykke, H. : Innholdet av Kobalt i svavelkis fra norske nickelmalm, *Norsk Geol. Tids.*, Vol. 25, p. 11~15, 1945
- 6) Buddington, A. F. : High-temperature association at shallow to moderate depths, *Econ. Geol.*, Vol. 30, p. 205~222, 1935
- 7) Carstens, C. W. : Zur Geochemie einiger norwegischen Kiesvorkommen, *Kgl. Norske Videnskabs. Selskabs, Forh.*, Vol. 14, p. 36~39, 1941
- 8) Carstens, C. W. : Über den Co-Ni-Gehalt Norwegischer Schwefelkiesvorkommen, *Kgl. Norske Videnskabs. Selskabs, Forh.*, Vol. 15, p. 165~168, 1942
- 9) Carstens, C. W. : Kupferkieskrystalle von norwegischen Schwefelkiesvorkommen, *Kgl. Norske Videnskabs. Selskabs, Forh.*, Vol. 18, p. 61~63, 1945
- 10) Emmons, W. H. : Relation of metalliferous lode systems to igneous intrusives, *Trans. A. I. M.*

E., Vol. 74, p. 29~70, 1927

- 11) Emmons, W. H. : On the mechanism of the deposition of certain metalliferous lode systems associated with granite batholiths, Ore deposits of the Western States, A. I. M. E. Lindgren Volume, p. 327~349, 1933
- 12) Emmons, W. H. : Principles of Economic Geology, 1940
- 13) Evrard, P. : Minor elements in sphalerites from Belgium, Econ. Geol., Vol. 40, p. 568~574, 1945
- 14) Fleischer, M. : Minor elements in some sulfide minerals, Econ. Geol., Vol. 50, No. 11, p. 970~1024, 1955
- 15) Fryklund, V. C. Jr. & Harner, R. S. : Comments on minor elements in pyrrhotite, Econ. Geol., Vol. 50, p. 339~344, 1955
- 16) Fryklund, V. C. Jr. & Fletcher, J. D. : Geochemistry of sphalerite from the Star Mine, Coeur d'Alene district, Idaho, Econ. Geol., Vol. 51, p. 223~247, 1956
- 17) 福地信世 : 陸中國小坂鉛山鉛床(附) 出雲国鱒淵鉛山鉛床, 地質学雑誌, Vol. 9, p. 429~433, 1902
- 18) 藤田至則 : 東北日本におけるグリーンタフ地向斜の古地理・造構造史の変遷に関する法則性, 地球科学, No. 50~51, p. 22~35, 1960
- 19) Gavelin, S. & Gabrielson, O. : Spectrochemical investigation of sulfide minerals from ores of the Skellefte district, The significance of minor constituents for certain practical and theoretical problems of economic geology, Sver. Geol. Undersokn., Ser. C, No. 491, Arsbok 41, No. 10, p. 1~45, 1947
- 20) Glasstone, S. : Text-book of Physical Chemistry, New York, 1940
- 21) Goldschmidt, V. M. : Geochemistry, Oxford Univ. Press, 1954
- 22) 早川典久 : 岩手県奥羽山地の第三系下部層中の鉛床其一, 金属鉛床の型式について, 岩石鉛物鉛床学会誌, Vol. 34, p. 113~122, 1950
- 23) 林 宗一 : 小坂鉛山, 元山鉛床の構造について, 鉛山地質, Vol. 10, p. 227~236, 1960
- 24) Hawley, J. E. : Spectrographic studies of pyrite in some Eastern Canadian gold mines, Econ. Geol., Vol. 47, p. 260~304, 1952
- 25) Hegemann, F. : Die isomorphen Beziehungen von Mn, Zn, Co, Ni, und Cu zu Pyrit und Magnetkies, Zeit. Krist., Vol. 103, p. 168~177, 1941
- 26) Hegemann, F. : Die Geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit, Zeit. angew. Mineral., Vol. 4, p. 122~239, 1943
- 27) Hegemann, F. & Leybold, Chr. : Eine spektrochemische Analysenmethode zur schnellen quantitativen Bestimmung der Spurenelemente im Bleiglanz, Zeit. für Erzbergbau u. Metallhüttenwesen, Vol. 6, p. 175~180, 1953
- 28) Hegemann, F. & Leybold, Chr. : Eine methode zur quantitativen spektrochemischen Analyse von Pyrit, Zeit. für Erzbergbau u. Metallhüttenwesen, Vol. 7, p. 108~113, 1954
- 29) Hegemann, F. & Sybel, C. : Bestimmung der Spurenelemente im Bleiglanz, Metall, Vol. 9, p. 91~96, 1955
- 30) 堀越 叡 : 花岡一小坂地域におけるクロコウの層序的位置, 鉛山地質, Vol. 10, p. 300~310, 1960
- 31) Hoehne, K. : Quantitativ chemische und erzmikroskopische Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn, und Wismut in vorwiegend schlesischen Bleiglanzen, Chem. Erde., Vol. 9, p. 209~268, 1934
- 32) Ingerson, E. : The next decade in geochemistry, Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 14, p. 185~203, 1958
- 33) Kato, I. : Petrogenetic considerations of the green tuffs found in the lower part of the Neogene developed in the Yokote Basin in Akita prefecture and the shinjo Basin in

- Yamagata prefecture, Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. 3, Vol. 5, p. 1~94, 1955
- 34) 河田清雄・大沢穠：5万分の1足尾地質図幅および説明書，地質調査所，1955
- 35) 木村健二郎・小山頼彦：東洋産含稀元素鉱石の化学的研究(其2)本邦産諸鉱物中のガリウム，ゲルマニウム，インジウム，レニウム及びタリウムの検出，日本化学会誌，Vol. 57, No. 11, 1936
- 36) Kinoshita, K. : On the "Kuroko" deposits, Jap. Jour. Geol. Geogr., Vol. 8, p. 281~352, 1931
- 37) 木下亀城：本邦の金属鉱床，第3巻，黒鉱鉱床，学振，丸善，1944
- 38) 木下亀城・牟田邦彦：低温鉱床に伴う鉱物中の微量成分，地質学雑誌，Vol. 56, p. 423~432, 1950
- 39) 北村 信：東北地方における第三紀造山運動について——奥羽脊梁山脈を中心として——，東北大学理学部地質学古生物学教室研究邦文報告，No. 49, 1959
- 40) Krauskopf, K. B. : Sedimentary deposits of rare metals, Econ. Geol., Vol. 50, p. 411~463, 1955
- 41) Kullerud, G. : The FeS-ZnS system, a geological thermometer, Norsk Geol. Tids., Vol. 32, p. 61~147, 1953
- 42) Kullerud, G. : Sulfide systems as geological thermometers, Researches in geochemistry, New York, p. 301~335, 1959
- 43) Kuroda, P. K. & Sandell, E. B. : Geochemistry of molybdenum, Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 6, p. 35~63, 1954
- 44) 草薙忠明：足尾鉱山の流紋岩体の構造と鉱床との関係について I，鉱山地質，Vol. 5, p. 77~88, 1955
- 45) 草薙忠明：足尾鉱山の地質構造と鉱床との関係について，岩石鉱物鉱床学会誌，Vol. 41, p. 263~312, 1957
- 46) M. I. T. : Wavelength Tables, New York, 1956
- 47) 牟田邦彦：九州産方鉛鉱の Sn の分布，九大工学集報，Vol. 30, p. 229~237, 1957
- 48) Muta, K. : The variation of FeS solubility in sphalerite from Kyushu and its relation with minor elements, Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., Vol. 17, p. 139~162, 1958
- 49) 牟田邦彦：Xenothermal 型鉱床産閃亜鉛鉱の微量成分，岩石鉱物鉱床学会誌，Vol. 44, p. 34~43, 1960
- 50) Nakamura, T. : High temperature mineral association in a certain quartz vein at the Ashio mine, Jour. Fac. Sci. Univ. Tokyo., Ser. 2, Vol. 8, pt. 2, p. 89~98, 1951
- 51) Nakamura, T. : Tin mineralization at the Ashio copper mine, Japan, Jour. Inst. Polytech., Osaka City Univ., Ser. G, Vol. 1, p. 235~252, 1954
- 52) Oftedal, I. : Untersuchungen uber die Nebenbestandteile von Erzmineralein norwegischer zinkblende-fuhrender Vorkommen, Norsk. Videnskap. Akad., Skrifter, Math.- Nat. Wiss., K1., No. 8, p. 103, 1940
- 53) Oftedal, I. : The accessory constituents of ore minerals of the principal Norwegian sphalerite deposits, Skrif. Norske Vid.-Akad., I, Math. -Nat. Wiss., K1., No. 8, 1941
- 54) Oftedal, I. : Om bestingelsane for oktaedrisk delbarheit hos vismutrik blyglans, Norsk Geol. Tids., Vol. 22, p. 61~68, 1942
- 55) 大橋良一：小坂鉱山の層状黒鉱について，地質学雑誌，Vol. 26, p. 341~346, 1919
- 56) 大橋良一：小坂鉱山に於ける黒鉱の成因を論じ進んで一般黒鉱に及ぶ，地質学雑誌，Vol. 26, No. 336, 1919
- 57) Ohashi, R. : On the origin of the Kuroko of the Kosaka copper mine, Northern Japan, Jour. Akita Mine Coll., No. 2, p. 11~18, 1920
- 58) 大橋良一：黒鉱鉱床の海底成因について，地球，Vol. 7, p. 195~202, 1927
- 59) 大町北一郎：秋田県宮田又鉱山，小真木鉱山，および北海道相泊鉱山の地質鉱床と輝蒼鉛鉱の産状について，鉱山地質，Vol. 3, p. 181~186, 1953

- 60) 大町北一郎：日本の層状金属鉱床（鉱床討論会，講演要旨集），地質学会・鉱山地質学会共催，1959
- 61) 大津秀夫：山形県中部の鉱床地帯における鉱化作用と裂か系に関する研究，*鉱山地質*，Vol. 6, p. 67~77, 1956
- 62) 大津秀夫・砂川一郎・高橋清・種村光郎・郷原範造：土畑鉱山の黒鉱式（網状型）銅鉱床群について，*地質調査所月報*，Vol. 10, p. 567~574, 1959
- 63) 大沢穠・角清愛：5万分の1羽前金山地質図幅および説明書，地質調査所，1961
- 64) Pauling, L. : The nature of the chemical bond and the structures of molecules and crystals, Ithaca, Cornell Univ. Press, 1940
- 65) Ramdohr, P. : Uber Schapbachit, Matildit und den Silber und Wismutgehalt mancher Bleiglanze, *Sitz. Preuss Akad. Wiss., Math.-Nat. Kl.*, Vol. 6, p. 3~23, 1938
- 66) 榑原忠政：秋田県北部の鉱化作用，鈴木醇教授還暦記念論文集，p. 473~481, 1958
- 67) 佐藤元昭・高橋勝也：緑色凝灰岩中の輝水鉛鉱の鉱化作用について，*鉱山地質*，Vol. 6, p. 98~99, 1956
- 68) Schroll, E. : Spurenelementparagenese (Mikroparagenese) ostalpiner Bleiglanze, *Osterr. Akad. Wiss. Anz. Math.-Nat. Wiss., Kl.*, p. 6~12, 1951
- 69) Schroll, E. : Uber Unterschiede im Spurengehalt bei Wurtziten, Schalenblenden, und Zinkblenden, *Osterr. Akad. Wiss., Sitzber. Math-Nat. Wiss., Kl., Abt. I, No. 162*, p. 305~332, 1953
- 70) Schroll, E. : Uber das Vorkommen einiger Spurenmetalle in Blei-Zink-Erzen der ostalpinen Metall-provinz. *Tshermaks Mineralog. Petrog. Mitt.*, Bd. 5, p. 183~208, 1955
- 71) 関根良弘・大町北一郎・大津秀夫：日本の Subvolcanic Deposits における鉱化作用の特性，I. 特に東北日本の Miocene 完晶質岩類との関係，*鉱山地質*，Vol. 8, p. 32, 1958
- 72) 関根良弘・大町北一郎・大津秀夫：日本の Subvolcanic Deposits における鉱化作用の特性，II. 特に東北日本内帯の鉱化帯における Zoning 現象について，*鉱山地質*，Vol. 9, p. 32, 1959
- 73) 関根良弘・大津秀夫・広渡文利・原田久光・種村光郎：土畑鉱山の黒鉱式（網状型）銅鉱床群について第2報，*地質調査所月報*，Vol. 12, p. 574~586, 1961
- 74) Shaw, D. M. : The geochemistry of Gallium, Indium, Thallium—A review, *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol. 2, p. 164~211, 1957
- 75) Shazly, E. M., Webb, J. S. & Williams, D. : Trace elements in sphalerites, galenas and associated minerals from British Isles, *Bull. Inst. Minen. Met. Trans.*, Vol. 66, p. 241~271, 1957
- 76) Stoiber, R. E. : Minor elements in sphalerite, *Econ. Geol.*, Vol. 35, p. 501~519, 1940
- 77) Strock, L. W. : Quantitative spectrographic determination of minor elements in zinc sulphide ores, *Amer. Inst. Mining Met. Engrs., Techn. Publ. No. 1866*, p. 22, 1945
- 78) 須藤俊男・林久人・下坂康哉・横倉弘：黒鉱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，*鉱山地質*，Vol. 7, p. 26, 1957
- 79) 須藤俊男・林久人：秋田県花岡鉱山堤沢鉱床の変質帯から発見された長週期粘土，*鉱山地質*，Vol. 4, p. 126, 1954
- 80) 荻木浅彦：福島県与内畑鉱山の鉱床学的研究—とくに石膏鉱床の生成機構について，*鉱山地質*，Vol. 4, p. 47, 1954
- 81) 荻木浅彦・鈴木喜義：福島県与内畑鉱山の鉱床学的研究—とくに加納・与内畑両黒鉱式鉱床の関係について，*鉱山地質*，Vol. 4, p. 46~47, 1954
- 82) 荻木浅彦・鈴木喜義：福島県与内畑鉱山の石膏鉱床について，*鉱山地質*，Vol. 10, p. 152~167, 1960
- 83) 鈴木敬治：会津盆地西方地域の地質，*地質学雑誌*，Vol. 57, p. 449~456, 1951
- 84) 鈴木敬治：会津盆地周辺の緑色凝灰岩層について，*福島大学学芸学部理科報告*，No. 7, p. 1~6, 1952

- 85) 鈴木喜義：福島県耶麻地域の地質鉛床調査報告，福島県地下資源資料，No. 8, p. 1~15, 1953
- 86) 鈴木喜義：福島県会津盆地北部の鉛床群について，鉛山地質，Vol. 5, p. 60, 1955
- 87) 砂川一郎・高橋清：黄鉄鉛の八面体面と As との関係，地質調査所月報，Vol. 6, No. 1, p. 1~10, 1955
- 88) 田口一雄：出羽丘陵新第三系下部層について（出羽地向斜の研究Ⅱ），地質学雑誌，Vol. 66, p. 102~113, 1960
- 89) 高橋清・砂川一郎：黄鉄鉛中の微量成分について，地質学雑誌，Vol. 60, p. 294~295, 1954
- 90) 高橋清・小穴進也・根本忠寛・早川正巳：昭和新山地熱地帯の火山地質および地球物理・地球化学的研究，地質調査所報告，No. 170, p. 1~149, 1957
- 91) 高橋清・砂川一郎・大津秀夫・安藤厚：東北日本内帯鉛床区における硫化鉛物中の微量元素に関する地球化学的研究（第1報），鉛山地質，Vol. 8, p. 57, 1958
- 92) 高橋清・田母神司郎・大津秀夫・浜野一彦：東北日本内帯鉛床区における硫化鉛物中の微量元素に関する地球化学的研究（第2報），鉛山地質，Vol. 9, p. 32, 1959
- 93) 高橋清・伊藤司郎：東北日本内帯鉛床区の方鉛鉛中の微量成分，日化，地化討論会講演要旨集，p. 133~183, 1959, 地質調査所月報，Vol. 12, No. 10, p. 783~798, 1961
- 94) 高橋清・砂川一郎・大津秀夫：青森県尾太鉛山の硫化鉛物の微量成分，日化，地化討論会講演要旨集，p. 95~98, 1958, 地質調査所報告，No. 189, 1961
- 95) 高橋清・伊藤司郎・大津秀夫：山形県大泉鉛山の硫化鉛物の微量成分，地質調査所月報，Vol. 13, No. 1, p. 29~42, 1961
- 96) 高橋清・安藤厚・伊藤司郎：東北日本内帯鉛床区の硫化鉛物中の微量成分について，（Ⅰ）硫化鉛物の微量成分と鉛床との関係，（Ⅱ）浅所高温鉛床，（Ⅲ）網状鉛床の例，（Ⅳ）鉛床の累帯分布との関係，日化，地化討論会講演要旨集，p. 77~79, 1960
- 97) Tischendorf, G. : Paragenetische und tektonische Untersuchungen auf Gangen des fluorbarytischen Bleiformation Freibergs, Freiburger Forschungshefte, Vol. C 18, p. 1~129, 1955
- 98) 辻元謙之助・福地信也：御坂層中の鉛層（宝鉛山），地質学雑誌，Vol. 9, p. 395, 1902
- 99) 辻元謙之助：御坂層中の鉛層（阿能川鉛山），地質学雑誌，Vol. 11, p. 393, 1904
- 100) Van Hook, H. J. : The ternary system $Ag_2S-Bi_2S_3-PbS$, Econ. Geol., Vol. 55, p. 759~788, 1960
- 101) Warren, H. V. & Thompson, R. M. : Sphalerites from western Canada, Econ. Geol., Vol. 40, p. 309~335, 1945
- 102) Washburn, E. W. (Editor) : International Critical Tables of Numerical data, Physics, Chemistry and Technology, Vol. 1, National Research Council, 1926
- 103) 渡辺武男他：足尾山地地質説明書，栃木県，1957
- 104) 渡辺武男・岩生周一：金属・非金属鉛床の成因，日本鉛産誌，（A）総論，地質調査所，1959
- 105) Wernick, J. H. : Constitution of the $AgSbS_2-PbS$, $AgBiS_2-PbS$, and $AgBiS_2-AgBiSe_2$ systems, Amer. Min., Vol. 45, p. 591~598, 1960

GEOCHEMICAL STUDY ON MINOR ELEMENTS IN SULFIDE MINERALS

Sulfide Minerals from Inner Northeast Japan Province

By

Kiyoshi Takahashi

Abstract

Many studies have been made on the distribution of minor elements in sulfide minerals in ore deposits, from the economic standpoint of rare elements, on the geochemical standpoint or to clarify the relationship between them and ore deposits.

Metallic ore deposits occurring in the so-called "green tuff" region in Japan are of epithermal type and formed in close association with the volcanic activities of Miocene age. They occur densely in the region, and there is a wide variety of metals such as gold, silver, copper, lead and zinc.

Most of these deposits occur in the Inner Northeast Japan, and the number of deposits in this province reaches as much as a few hundreds. The ore deposits can roughly be classified into massive type and vein type of deposits. The former can be subdivided into "Kuroko" deposits, which are characteristic deposits of this province and "Kuroko" type stock-work deposits, and the latter into copper-chlorite-quartz vein, copper-lead-zinc vein, lead-zinc vein and gold-silver vein. Xenothermal deposits of Buddington's classification, which are considered to be formed under conditions of shallow depth and high temperature, are also found at several places, such as Ashio and Oizumi mines.

Quantitative spectrochemical analyses were carried out in this study of common ore minerals such as sphalerite, chalcopyrite, pyrite and galena which were collected from many mines in the Inner Northeast Japan Province and these minerals were purified with the purpose of investigating geochemical behaviors of minor elements in those minerals and their relation with ore deposits.

Various arguments have been raised to recognize the fact that the contents of minor elements in these sulfide minerals from metallic ore deposits were controlled by the conditions of formation of deposits, and it is to this point that the main attention has been paid in this study.

366 sphalerites, 579 chalcopyrites, 432 pyrites and 146 galenas which were separated and purified from ores of large numbers of ore deposits in this province were analysed. Several statistic treatments were made to show the characteristics of minor elements' distributions in each sulfide mineral and the behaviors of minor elements in ore deposits of different types.

As a result of these statistics, it is found that minor elements' distributions of sulfide minerals from the ore deposits in this metallogenic province are characterized by extremely low contents of Ni, Co, high content of Bi, and Mo is found in several sulfide minerals. It is also clarified that minor elements in sulfide minerals show different distributions in massive and vein type deposits.

Generally speaking, in xenothermal veins such as Ashio and Oizumi mines, Bi, In, Sn, and Co show high contents, and in epithermal veins the contents of these elements decrease,

while in massive deposits they show extremely low contents. However, in the contrary, in massive type deposits, especially in Kuroko deposits, As, Sb, Ge, Ga, Tl, Ag, and Mo, which are rarely detected in vein deposits, show high concentration. This fact is considered to suggest a peculiarity of condition of the massive type deposits.

Minor elements' distributions in sulfide minerals in each individual deposit are investigated in the same way. The mines investigated for this purpose are Ashio, a xenothermal vein deposit, several epithermal vein deposits in Shinjo-Tamatsukuri metallogenetic sub-province, Kano deposit of Yonaihata mine as example of Kuroko deposits, and Kuroko type stock-work deposits in the Tsuchihata mine area of Waga sub-province.

Considering these results as well as geological environments of ore deposits, it is concluded by fractional distribution of elements which is associated with fractional precipitation of sulfide minerals. As to the origin of minor elements' distributions in massive type deposits, the following explanation is put forward.

There are two rival views for the genesis of Kuroko deposits; one considers hydrothermal replacement, the other stands on syngenetic formation by submarine exhalation which took place simultaneously as the deposition of strata.

However, both agree in the points that the deposits are formed at a shallow depth (or submarine), and that there is a close relation between the formation of Kuroko deposits and sediments which belong to Onnagawa and Nishikurosawa stages of Miocene age.

It is also noticed that minor elements concentrated in Kuroko deposits have close similarity in their chemical properties; namely, all of them have several valencies and different ionic radius from minor elements consisting of sulfide minerals in Kuroko deposits and in addition, boiling points of halides, especially of chlorides, of these elements are very low.

From these results and considerations, the writer considers the origin of characteristic minor elements' distributions in Kuroko deposits as follows. Because of lowering pressure, boiling takes place in ore solution when it arrives near the earth's surface, with the result of separating into liquidus and gaseous phases. Elements such as Cu, Pb, Zn, and Fe which form halides of high boiling points will concentrate in liquidus phase, while elements such as As, Sb, Ge, Ga, Tl, and Mo which form halides of low boiling points will concentrate together with H_2O , CO_2 , H_2S , SO_2 etc. in gaseous phase. Because of rapid cooling and the existence of impermeable water-saturated sediments, both gaseous and liquidus phases will precipitate simultaneously. This phenomenon results in the formation of Kuroko ores. As a result, elements of both types concentrate in Kuroko ores.

This mechanism will also give satisfactory explanation for the characteristics of distributions of minor elements in Kuroko type stock-work deposits, which are considered to be an intermediate type between Kuroko and vein types of deposits. In fact, minor elements' distributions in the Kuroko type stock-work deposits show intermediate characteristics between the latter two types.

These conclusions clearly show that the minor elements' distributions in sulfide minerals have close connections with the conditions of ore formation.

地質調査所報告は1報文につき報告1冊を原則とし、その分類の便宜のために、次のようにアルファベットによる略号を附ける。

- A. 地質およびその基礎科学に関するもの
 - a. 地質
 - b. 岩石・鉱物
 - c. 古生物
 - d. 火山・温泉
 - e. 地球物理
 - f. 地球化学
- B. 応用地質に関するもの
 - a. 鉱床
 - b. 石炭
 - c. 石油・天然ガス
 - d. 地下水
 - e. 農林地質・土木地質
 - f. 物理探鉱・化学探鉱および試錐
- C. その他
- D. 事業報告

As a general rule, each issue of the Report, Geological Survey of Japan will have one number, and for convenience's sake, the following classification according to the field of interest will be indicated on each Report.

- A. Geology & allied sciences
 - a. Geology
 - b. Petrology and Mineralogy
 - c. Paleontology
 - d. Volcanology and Hot spring
 - e. Geophysics
 - f. Geochemistry
- B. Applied geology
 - a. Ore deposits
 - b. Coal
 - c. Petroleum and Natural gas
 - d. Underground water
 - e. Agricultural geology, Engineering geology
 - f. Physical prospecting, Chemical prospecting & Boring
- C. Miscellaneous
- D. Annual Report of Progress

地質調査所報告

第 194 号

Fukuta, O. : Eocene foraminifera from the Kyoragi beds in Shimo-shima, Amakusa islands, Kumamoto prefecture, Kyushu, Japan, 1962

第 195 号

河田学夫 : 地質調査所化学分析成果表 I (岩石・鉱物 1954~1960), 1962

第 196 号

藏田延男 : 地質調査所化学分析成果表 II (地下水 1951~1961), 1962

第 197 号

Tanaka, K. : A study on the Cretaceous sedimentation in Hokkaido, Japan, 1963

第 198 号

Kambe, N. : On the boundary between the Permian and Triassic systems in Japan - with the description of the Permo-Triassic formations at Takachiho-cho, Miyazaki prefecture in Kyushu and the skytic fossils contained -, 1963

REPORT, GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

No. 194

Fukuta, O. : Eocene foraminifera from the Kyoragi beds in Shimo-shima, Amakusa islands, Kumamoto prefecture, Kyushu, Japan, 1962 (in English)

No. 195

Kawada, G. : Table of Chemical analyses by Geological Survey of Japan I (Rocks and Minerals, 1954~1960), 1962 (in Japanese and English)

No. 196

Kurata, N. : Table of Chemical analyses by Geological Survey of Japan II (Underground Water, 1951~1961), 1962 (in Japanese)

No. 197

Tanaka, K. : A study on the Cretaceous sedimentation in Hokkaido, Japan, 1963 (in English)

No. 198

Kambe, N. : On the boundary between the Permian and Triassic systems in Japan - with the description of the Permo-Triassic formations at Takachiho-cho, Miyazaki prefecture in Kyushu and the skytic fossils contained -, 1963 (in English)

硫化鉱物の微量成分の地球化学的研究

——とくに東北日本内帯鉱床区の鉱床について——

高橋 清

地質調査所報告, No. 199, p. 1~69, 1963

45 illus., 8 tab.

いわゆるグリーンタフ地域, とくに東北日本内帯に分布する各種の浅成鉱床から採取・分離した 366 個の閃亜鉛鉱, 579 個の黄銅鉱, 432 個の黄鉄鉱および 146 個の方鉛鉱の微量成分含量を分光分析法により定量し, これらの結果を統計し 2, 3 の地球化学的考察を行なった。また個々の鉱床の例として足尾鉱山, 新庄一玉造鉱化帯の鉱脈鉱床群, 土畑鉱山周辺の網状鉱床群, 加納鉱床の黒鉄鉱についての検討を加え, 硫化鉱物の微量成分が鉱床の生成条件と密接な関連性をもつことを明らかにした。とくに黒鉄鉱床の元素の分配について論議を行なった。

549.3 : 543.42.063 : 550.4(521.14/.15)

昭和38年3月15日印刷

昭和38年3月20日発行

工業技術院地質調査所

印刷者 小林 銀 二

印刷所 泰成社印刷所

A. f. V.

REPORT No. 199

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Katsu KANEKO, Director

**GEOCHEMICAL STUDY ON
MINOR ELEMENTS IN SULFIDE MINERALS**

Sulfide Minerals from Inner Northeast Japan Province

By

Kiyoshi TAKAHASHI

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-chō, Kawasaki-shi, Japan

1-9-6-3

地質調報

Rept. Geol. Surv. J.

No. 199, 1963