

地質調査所報告 第208号

硫化金属鉍鉍床に伴なう
ゲルマニウムの地球化学的研究

地質調査所

昭和39年11月

546. 289 : 550. 4 : 553. 3/. 4

地質調査所報告

所長 齊藤 正次

硫化金属鉍鉍床に伴なう ゲルマニウムの地球化学的研究

通商産業技官 安 藤 厚

目 次

要 旨	1
I. 緒 論	2
II. 試料の採取, 調製および分析法	5
III. 黒鉱および黒鉱式鉱床におけるゲルマニウムの分布	11
III. 1 研究対象とした黒鉱および黒鉱式鉱床について	12
III. 2 ゲルマニウムの分布	12
III. 2.1 硫化鉱物中のゲルマニウム含量についての統計的な取扱い	12
III. 2.2 個々の鉱山例について	14
III. 3 他の微量成分との関係	16
IV. 熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床におけるゲルマニウムの分布	18
IV. 1 浅成低温型鉱脈鉱床	19
IV. 2 浅成高温型鉱脈鉱床	20
IV. 3 中温型およびその他の鉱脈鉱床	22
V. 熱水性金銀鉱脈鉱床におけるゲルマニウムの分布	23
V. 1 研究対象とした熱水性金銀鉱脈鉱床について	24
V. 2 ゲルマニウムの分布	24
VI. 接触交代鉱床におけるゲルマニウムの分布	24
VI. 1 研究対象とした接触交代鉱床について	25
VI. 2 ゲルマニウムの分布	26
VI. 2.1 スカルン鉱物と硫化鉱物間におけるゲルマニウムの分配について	26
VI. 2.2 スカルン鉱物中におけるゲルマニウムの分布について	28
VI. 2.2.1 スカルン鉱物中におけるゲルマニウム含量の統計的取扱い	28
VI. 2.2.2 スカルン鉱物の生成順序とゲルマニウム含量の関係	29
VI. 2.2.3 スカルン鉱物中のゲルマニウムと他の微量成分の関係	32
VI. 2.3 硫化鉱物中におけるゲルマニウムの分布について	36
VII. 硫化鉱物およびスカルン鉱物中におけるゲルマニウムの存在状態	37
VII. 1 硫 化 鉱 物	37
VII. 1.1 原 子 価	38
VII. 1.2 閃亜鉛鉱中のゲルマニウム	38
VII. 1.3 共有結合配置とゲルマニウム含量	39
VII. 1.4 ゲルマニウム鉱物として存在する可能性	39
VII. 2 ス カ ル ン 鉱 物	40
VIII. 総 括	41
IX. 結 言	66
文 献	66

Abstract

硫化金属鉱床に伴う ゲルマニウムの地球化学的研究

通商産業技官 安 藤 厚 *

要 旨

本邦の硫化金属鉱床におけるゲルマニウムの分布を、体系的に明らかにするため主要硫化鉱床 266 カ所、3,163 試料について、主として分光分析の手段により、ゲルマニウムその他の微量成分の定量を行ない、次のような諸点について統計的な考察を行なった。

1. 硫化諸鉱物中のゲルマニウム含量と、鉱床の形態および生成条件との関係。
2. 接触交代鉱床のスカルン諸鉱物中のゲルマニウム含量と生成順序との関係。
3. ゲルマニウムとその他の微量成分との関係。

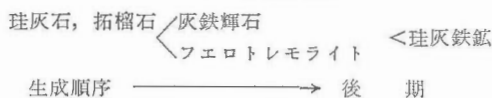
研究対象とした硫化金属鉱床の形態別鉱床数および試料数は次のとおりである。

	鉱床数	試料数
1. 黒鉱および黒鉱式鉱床	37	535
2. 熱水性銅鉛亜鉛脈脈鉱床		
浅成低温型	139	1,128
浅成高温型	8	341
中温型その他	7	84
3. 熱水性金銀鉱脈脈鉱床	38	284
4. 接触交代鉱床	37	791
総 数	266	3,163

考察の結果、次のような諸点が明らかとなつた。

1. Fleischer により指摘されたごとく、Goldschmidt 以来、多くの研究者のほぼ一致した結論として、一般に低温型鉱床の閃亜鉛鉱は、中温および高温型鉱床の閃亜鉛鉱よりゲルマニウム含量が高いという事実は、筆者の研究結果においても硫化諸鉱物のもつ一般的傾向として支持することができる。しかし、同じ低温型鉱床の場合でもゲルマニウムの濃縮は、黒鉱および黒鉱式鉱床（例、上北鉱山の閃亜鉛鉱、Ge, 10～250 ppm 平均 104 ppm）のように、特殊な形態および生成条件をもつ場合に限られ、一方、脈脈鉱床の場合には一般に著しく低含量（大部分が 5 ppm 以下）である。
2. 接触交代鉱床の場合には、ゲルマニウムはスカルン鉱物に濃縮し、硫化諸鉱物中には一般に低含量である。スカルン鉱物中のゲルマニウム含量と生成順序の関係は次に示すように、ゲルマニウムは後時期生成の珪灰鉄鉱に濃縮する傾向が著しい（例、竜王第二鉱山の珪灰鉄鉱、Ge, 12～70 ppm 平均 35.3 ppm）。

Ge 含量の順序



宮崎県の尾平、土呂久鉱山において、最後期生成の白鉄鉱中への著しいゲルマニウ

* 技術部

ムの濃縮例がみいだされている（例、土呂久鉱山の白鉄鉱，Ge，20～100 ppm 平均 65 ppm）。このような例は，本邦の他の地域の接触交代鉱床においてはみいだされず特殊な例といえよう。

3. 黒鉱および黒鉄式鉱床，増富鉱山（硫砒銅鉱を主体とする特殊な鉱脈鉱床，硫砒銅鉱，Ge，70～500 ppm 平均 364 ppm）のようにゲルマニウムの著しい濃縮が起つている場合には，砒素，アンチモン，ガリウム，モリブデン，タリウム，（タングステン），のように，ハロゲン化物の蒸気圧の高い諸成分の著しい濃縮が起つている。

4. 硫化鉱物中のゲルマニウム含量は各鉱物によつてかなりの差がある。主要硫化鉱物におけるゲルマニウム含量の一般的順序は次のとおりである。

黄鉄鉱<黄銅鉱<閃亜鉛鉱，硫砒銅鉱

ゲルマニウムは，閃亜鉛鉱・硫砒銅鉱・黄銅鉱のように，四面体型共有結合配置を有する鉱物中に濃縮している。八面体型共有結合配置をもつ黄鉄鉱中のゲルマニウム含量は一般に低く，方鉛鉱のように，共有結合配置が，異なる場合には，ゲルマニウムは存在し難い。

以上の諸例より，硫化金属鉱床におけるゲルマニウムの分布は，鉱床の形態および生成条件と，存在する鉱物の性質によつて，特長的に異なることがわかる。ゲルマニウムは，そのハロゲン化物の揮発性のため，鉱床生成の過程において移動し易い。その濃縮をみるためには，鉱床の形態および生成条件において，揮発性成分を濃縮，かつ保持する二つの条件が必要である。この考えに従つて，硫化金属鉱床におけるゲルマニウムの行動をほぼ統一的に説明可能である。

黒鉱および黒鉄式鉱床は，地表近くの，不透水の地層下で，塊状にはほ一時期に生成したため，ゲルマニウムの濃縮保持に有利であつたと考えられ，これに反して，一般に浅成の鉱脈鉱床は，その脈状の形態のため，ゲルマニウムのような揮発性成分の保持には不利な条件にあるものと考えられる。一方，接触交代鉱床の場合には，親銅元素と分離したゲルマニウムは，硫化鉱物より前期に生成するスカルン鉱物中に濃縮保持されている。

1. 緒 論

本邦の金属硫化鉱床におけるゲルマニウムの分布は，昭和27年より31年にいたるゲルマニウム研究委員会の活動によつてかなり明るみに出た。この期間に，多数の研究者により，多くの鉱山あるいは鉱物試料について，ゲルマニウムの分布あるいは含量がしらべられ，同時に定量法の検討が行なわれた。これらの成果は，ゲルマニウム研究委員会によつて集められ，（ゲルマニウム，共立出版1956）³⁰ 出版された。同委員会の努力にもかかわらず，ゲルマニウム金属が国内にて企業化の見透しがうすれ，新たに起つた原子力関係の仕事のために，同委員会の解散とともに，その資源的研究のほとんどが中止された。初期の定量値には幾分高めものが少なくない。これはその後の，フェニルフルオロンを用いる定量法の確立によつて次第に是正された。しかし，多くの場合，個々の鉱山および鉱物試料が，個々の研究者によつて，それぞれ別々に取扱われたため，金属硫化鉱床全体についての，一貫した鉱床学的，あるいは地球化学的取扱いを生ずるに至らなかつた。

筆者は，昭和29年より36年にわたり，金属硫化鉱床におけるゲルマニウムの分布を，できるだけ体系的に明らかにする目的をもつて研究をすすめてきた。本邦の主要金属硫化鉱床266，3，163試料について，ゲルマニウムその他の微量成分の定量を行ない，主として統計的に次のような諸点について考察を試みた。

1. 硫化諸鉱物中のゲルマニウム含量と，鉱床の形態および生成条件との関係
2. 接触交代鉱床のスカルン諸鉱物中のゲルマニウム含量と生成順序との関係
3. ゲルマニウムとその他の微量成分との関係

取扱い鉱床の形態別鉱床数および試料数は次のとおりである。主要鉱山位置を第1図に示した。

沢次郎・北卓治・砂川一郎・伊藤司郎・岸本文男・大町北一郎の諸技官，ゲルマニウム資源調査を推進された故三田技術部長，および内容の検討を載いた，東北大学岡良好教授・安積宏教授・竹内常彦教授に深甚なる謝意を表す。

研究史

ゲルマニウムは，ドイツの化学者，Winkler によって，1886年，Saxony, Freiberg の Himmelsfürst 銀鉱山より発見された¹¹⁸⁾。Winkler は同鉱山より新しく発見された銀鉱物を反復分析の結果，100%に満たない不足分 6~7%を注意深く追求の結果，これが新元素であることをつきとめ，ドイツのラテン名 Germania にちなみ，Germanium と名づけた。新しい銀鉱物は Argyrodite, Ag_8GeS_6 (Ge 6.44%) と命名された。この新元素は，1871年，ロシアの化学者 Mendelejeff⁶⁵⁾ によつて，発見の15年前に，エカ珪素と名づけられ，その存在と，物理化学的性質が正確に予言されていたのは周期律史上有名な話である。Mendelejeff はペグマタイトの稀元素鉱物の一つから発見されるであろうと予測したが，彼の正確な予言もその存在に関してははずれていた。

この新元素の自然界における存在状況は長い間不明であつた。僅かに Urbain(1909)^{106) 107) 108)} は，ゲルマニウムが閃亜鉛鉱中に存在していることを示し，Hevesy (1924) は典型的な分散元素に分類している。上部岩石圏における存在量は，Clarke, Washington(1924)によつて数 mg/t と過少にみつもられた^{33) 85)}。Papish(1928~30)^{78) 79)} はゲルマニウムの硫酸銅鉱中への濃縮例をみいだした。また彼は，ゲルマニウムは多くの珪酸塩鉱物に少量ながら普遍的に存在することを明らかにし，特に黄玉に濃縮する傾向のあることを示した。その後，Noddack(1930)^{71) 73)}，Goldschmidt, Peters(1933)³¹⁾ の広範囲にわたる研究によつて，自然界におけるゲルマニウムのほぼ正しい存在の輪郭が示された。

1. Goldschmidt は地殻における研究の手がかりとして隕石中のゲルマニウム含量をしらべ，鉄・ニッケル部に500ppm，Troilite 部 30 ppm，珪酸塩部 5 ppm 以下なる値を与えた。この結果によると，ゲルマニウムは親鉄性が最も大であるが，その他の部分にも幾分ずつ存在している。Goldschmidt の結果は Noddack の結果と必ずしも一致していない。Noddack は，鉄・ニッケル部 193 ppm，Troilite 部 600~1000 ppm 以上，珪酸塩部 10 ppm を与えている。

2. 珪酸塩鉱物中で，ゲルマニウムは， Ga^{3+} が Al^{3+} を置換するように， Ge^{4+} が Si^{4+} を置換している。ゲルマニウムの濃縮している珪酸塩鉱物として，黄玉，鱗雲母があげられる。また，気成期の岩石鉱物は一般にゲルマニウム含量が高い。

3. 硫化鉱物のうち，ゲルマニウムは一般に閃亜鉛鉱中に濃縮している。一般に高温型鉱床産の閃亜鉛鉱より，低温型鉱床産の閃亜鉛鉱が，ゲルマニウム含量が高い。

4. Goldschmidt は，上部岩石圏のゲルマニウム存在量として，7 ppm，Noddack は 1 ppm を与えた。この値は，Clarke, Washington(1924)の値の約 1,000 倍にあたる。

ゲルマニウムはその分散的性質のため，ゲルマニウムを主成分とする鉱物の数はきわめて少なく，かつその産出も稀少である^{17) 18) 20) 33) 45) 52) 55) 136) 139)}。いままでに報告されたゲルマニウム鉱物は，初生鉱物として Argyrodite, Germanite, Reniérite, Ultrabasite, 二次鉱物として Stottite, Fleischerite, Itoite, である

Argyrodite $Ag_8Ge^{4+}S_6$ は，その一部を錫で置換した Canfieldite Ag_8SnS_6 に至る系列が存在する。

Germanite は南西アフリカの Tsumeb 鉱山で発見され， $Cu_3(Ge^{2+}, Fe, Zn, Ga)(S, As)_4$ あるいは $Cu_3(Ge^{2+}, Fe)S_4$ の式で示される。Reniérite $Cu_3(Fe, Ge^{2+})S_4$ は Germanite と同構造で化学組成もよく似ているため，一時は，新鉱物であることに疑いがもたれたが²⁰⁾，その後の X線および磁性の研究により Germanite と区別される⁶⁹⁾。Ultrabasite は，Pb, Ag, Sb, Cu, Fe, Ge, の複雑な硫化物であり，新鉱物として報告されたが，その後の研究によつて，Diaphorite $Pb_2Ag_3S_8$ と，X線および比重の測定結果が同じのため，否認された。

Stottite $Fe [Ge^{4+}(OH)_6]$, Fleischerite $Pb_3Ge^{2+}[(OH)_4(SO_4)_2] \cdot 4H_2O$, Itoite $Pb_3[Ge^{4+}O_2(OH)_2(SO_4)_2]$ は，いずれも Tsumeb 鉱山の酸化帯でみいだされている^{136) 139)}。

ゲルマニウムは， Ge^{2+} と Ge^{4+} の2つの原子価状態が存在するため，ゲルマニウム鉱物中のゲルマニウムの原子価は，上記のように，2価と，4価の場合がある。以上のごとく，現在確認されているゲルマニウム鉱物は，Argyrodite, Germanite, Reniérite, Stottite, Fleischerite, Itoite, の6種類にすぎない^{注1)}。南

西アフリカの Tsumeb 鉛山では、このうち、Argyrodite を除く他の 5 種類がみいだされている^{36) 45) 58) 59) 62) 64) 67) 69) 84) 87) 103) 104) 111) 129) 136)}。

硫化鉱物中の微量元素に関するデータは Fleischer (1955)²⁵⁾ によつて集約された。de Launay & Urbain⁶³⁾, Graton & Harcourt⁶⁴⁾, Stoiber⁶⁵⁾, Oftedal⁷⁴⁾, Gabrielson⁸²⁾, Brewer Cox & Morris¹¹⁾ 等の、多くの研究者の一致した結果によると、低温型鉛床産の閃亜鉛鉱は、中温型および高温型鉛床産の閃亜鉛鉱より一般にゲルマニウム含量が高い。しかし多くの例外も示されている。ウルツァイト : Wurtzite, シャーレンブレンド : Schalenblende は一般に閃亜鉛鉱よりゲルマニウム含量が高い。方鉛鉱は一般にゲルマニウムを伴わず、ゲルマニウムの検出された試料は閃亜鉛鉱の共生したものである。黄銅鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱等はしばしばゲルマニウムが検出されるが、一般に閃亜鉛鉱ほどはその含量は高くはない。その他、ゲルマニウムは錫石および黄錫鉱にしばしば検出され、硫砒銅鉱にはかなり高含量に達するものがみいだされている。Kullerud (1953)⁶⁰⁾ は FeS-ZnS 系の平衡関係を研究し、閃亜鉛鉱中の鉄含量は、地質温度計として使用できると述べたが、その中で、他の微量成分は平衡量に達しないから地質温度計として使用できないと述べている。しかし、Fleischer は、多くのデータの中には、明らかに微量成分と生成温度がむすびつく場合のあることを指摘している。

接触交代鉛床に伴うスカルン鉱物中のゲルマニウム含量に関する研究はきわめて少ない。僅かに Studenikova, Zolotareva (1958)⁶⁶⁾, Studenikova, Savinova (1958)⁷⁰⁾ による Armenia, Tyrny-Auz のスカルン帯における微量成分の分布に関する研究があるのみである。彼らは、ゲルマニウムの柘榴石に濃縮する例(平均, 40 ppm)を示した。

岩石中のゲルマニウム存在量に関するデータは、Fleischer (1955)²⁷⁾ によつてまとめられた。Fleischer は Goldschmidt の火成岩の平均含量として与えた 7 ppm はおそらく事実より高く、Noddack の値, 1 ppE がより真実に近いものと考えた。Wickman (1943)¹¹⁷⁾, Harris (1954)⁹⁷⁾, Onishi (1956)⁷⁶⁾, Wardani (1957)¹¹⁸⁾, Burton, Culkin, Riley (1959)¹²⁰⁾, 等の研究により、火成岩中のゲルマニウム含量は、酸性岩から塩基性岩にわたり、岩質と無関係にほぼ一定の値, 1.5 ± 0.5 ppm であることが明らかにされた。現在のところ、その理由について十分な説明は得られていない。

ゲルマニウムと珪素間の isomorphism に関しては Goldschmidt^{31) 33)}, Cipriani (1954)²²⁾ の研究がある。長石型鉱物中の珪素をゲルマニウムで置換する試みは、Goldsmith (1944)³³⁾ によつて行なわれ、雲母状鉱物中の珪素をゲルマニウムで置換する試みは、Muller, Brasseur (1956)⁶⁸⁾ によつて行なわれた。

本邦におけるゲルマニウムの地球化学的研究は、木村健二郎を中心とする、温泉中の微量成分の研究^{19) 124)} および、本邦産含稀元素鉱物の化学的研究^{47) 48) 66)} に関連して始められた。しかし、本格的な研究および調査が行なわれたのは、新たなる電子工学の需要の要請によつて、ゲルマニウム研究委員会が設立されてからである。同委員会の存続期間(1952 ~ 1956)中に、その以前および以後を通じ最も数多くの研究および調査が行なわれた^{17) 18) 30) 39) 40) 44) ~ 46) 50) ~ 55) 77) 100) 101) 116)}。近年にいたり、高橋清・大津秀夫・伊藤一郎・安藤厚らによつて、鉛床の成因と関連した硫化鉱物中の微量成分についての基礎的研究がすすめられ、微量成分は明らかに鉛床の生成条件を反映することが明らかにされつつある^{8) 8) 16) 21) 41) 42) 91) ~ 98)}。

本研究に関係のある本邦の金属硫化鉛床についてのデータは、各編の項で、それぞれを言及することにする。

なお最近、島正子(1964)¹³⁸⁾ により、隕石中のゲルマニウム, Chondrite 17個, 鉄質隕石 14個, が分析された。

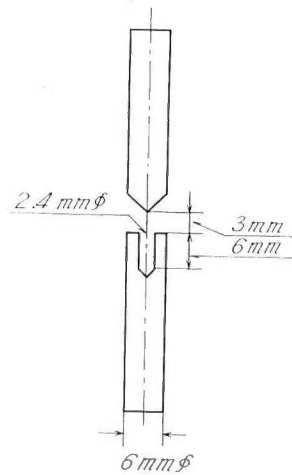
II. 試料の採取, 調製および分析法

試料は、ゲルマニウム資源調査および硫化鉱物の微量成分の研究に関連し、直接現地で採取したものが大半である。その他、入手可能な硫化鉱物およびスカルン鉱物をできるだけ収集した。鉛床中の採取箇所および生成条件の明確な試料については、結果の検討において、特に注意して考察を加えた。

注 1) 人によつてはゲルマニウム鉱物に Canfieldite を入れている場合もある。Ag₈(Sn,Ge)S₈。

試料は主として手選により、できるだけ単体鉱物に分離して定量用試料とした。なお、細粒の鉱物の分離にはアイソダイナミック・セパレーターを併用した。また黒鉛のごとき一部の分離不可能な試料についてはそのまま定量用試料としたものもある。

ゲルマニウムその他の微量成分の定量は、主として発光分光分析法による。ゲルマニウムについては、フェニルフルオロンを用いる比色法を併用し、発光分光分析の検出限度（3 ppm）以下の一部の試料中のゲルマニウムの定量と、同一試料について、発光分光分析法と比色法とによる結果の比較を行なった。発光分光分析の定量条件と使用装置は第1表のとおりである。単離試料は、めのう乳鉢中で粉碎後、塩化ナトリウム（メルク社製特級）と、1：1重量比に充分混和し、分光分析用試料とした。使用電極の形状および寸法は第2図に示した。



第2図 電極の形状
Shape of electrode

第1表 分光分析の定量条件と装置
Conditions of spectrochemical analysis

発光条件	永続直流弧光 (D. C. Arc)
電圧	280 Volt
電流	8 Amp
スリット幅	20/1000 mm
アーク間隙	3 mm
露出時間	90 sec.
写真乾板と現像	
乾板	Kodak, Spectrum Analysis No. 1
現像	D-19, 3分
電極	日立, スペシャル
装置	ジャコー・エバート型分光器 JACO Ebert 3.4 m Stigmatic plane grating spectrograph 使用スペクトル次数, 1次および2次 1次 (5.0 A/mm) 2次 (2.4 A/mm)

ゲルマニウムの標準試料, 1 ~ 500 ppm を用い, ゲルマニウム発光スペクトル線の出方と検出限度を測定した結果は, 第2表のとおりである。2300 ~ 3400 Å (2次スペクトル線) 範囲にて, 観察されたゲルマ

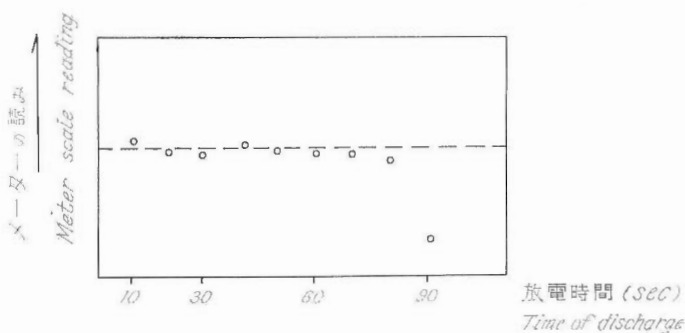
第2表 ゲルマニウムの発光スペクトル線と検出限度
Spectrum lines of germanium and its sensitivity

波長 Wavelength	Ge(ppm)											検出限度 Detect limit
	スペクトル線強度 Intensity											
	1	2.5	5	7.5	10	25	50	75	100	250	500	
2417.336	—	—	—	—	—	—	?	tr.	1	3	5	50
2592.537	—	—	tr.	1	2	3	5	6	6	6	6	4
2651.178	—	?	1	2	3	5	6	6	6	6	6	3
2651.575	—	—	—	tr.	1	3	4	6	6	6	6	7
2691.344	—	—	—	tr.	1	3	4	6	6	6	6	7
2709.626	—	—	tr.	1	2	3	4	5	6	6	6	4
2754.592	—	—	?	tr.	2	4	6	6	6	6	6	5
3039.064	—	—	tr.	1	2	4	6	6	6	6	6	4
3269.494	—	—	—	—	—	1	2	3	4	5	6	15

スペクトル線強度を 1 ~ 6 の段階に分けて表示した。

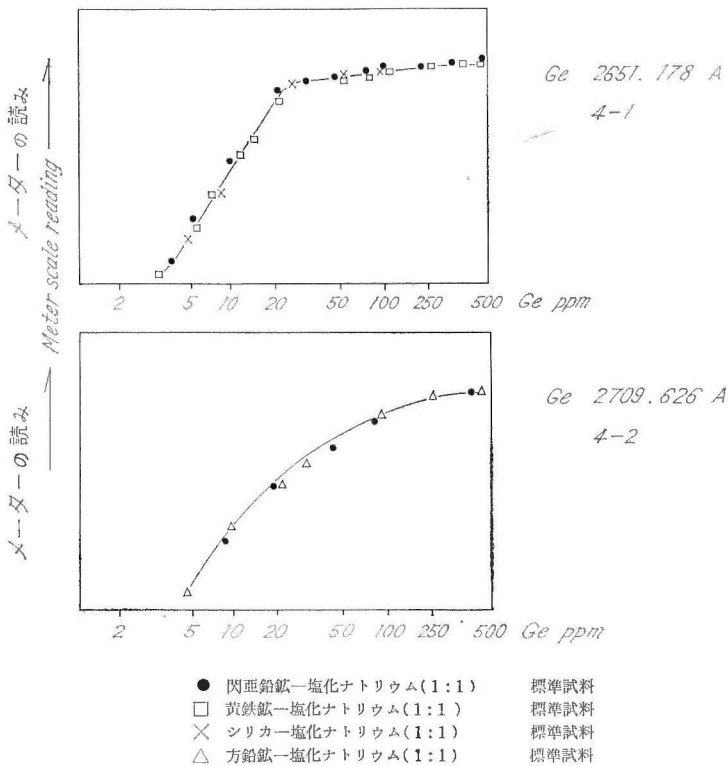
ニウムの発光スペクトル線は計 9 本である。ゲルマニウムの定量に用いたスペクトル線は, 主として, 2651.178, 2651.575 Å である。方鉛鉱の試料においては, 2651.178, 2651.575 Å の波長域は, 鉛の帯スペクトルのグローの中に入り, 識別困難となる。したがって, 方鉛鉱および鉛の高含量の試料については, 2709.626, 2754.592 Å を用いた。ゲルマニウム 3039.064 Å は, 近くに 3039.36 Å のインジウムの高感度線が存在する。両線は, 双方の含量が低い場合には識別可能であるが (分散能, 2.4 Å/mm の場合), 高温型鉱床に伴なう閃亜鉛鉱のように, しばしば, インジウム含量が 1000 ppm 以上にも達するような場合には, 著しい妨害をうけるので避けた方がよい。鉛の存在する場合を除き, ゲルマニウム 2651.178 Å が, 感度ならびに妨害線の少ない点で優れている。特にゲルマニウム含量の高い場合は, ステップ・フィルター (Jaco. Seven step filter) を用い測光し易い条件をえらんだ。測光は理学電機社製マイクロフォトメーターを用いた。

ゲルマニウムの分光分析の場合, ゲルマニウムが揮発度の高いという理由のため, しばしば断続弧光法が用いられている^{125~130})。しかし, 永続直流弧光法でも, 適当な分光分析用緩衝剤 (Buffer material) をえらべば, 分別蒸発作用はほぼ完全に防ぐことができる。分光分析用緩衝剤に塩化ナトリウムを用いた場合, 第3図に示すように, 永続直流弧光のほとんど全期間を通じて, ゲルマニウムの発光スペクトル線強度はほ



第3図 ゲルマニウム発光スペクトル線強度の時間的变化
Change of line intensity (Ge 2651.178 Å) when sample is buffered by sodium chloride

Ge 20 ppm, 黄鉄鉱-塩化ナトリウム (1:1) 分光分析用標準試料を用いた。測定波長は Ge 2651.178 Å, 10秒ごとの露光線強度をマイクロフォトメーターにて測定した。



第4図 ゲルマニウム検量線
Working curves for germanium

ば一定である。露出は、マトリックス効果を防ぎ、再現性をよくするため、全エネルギー法 (Total energy method) に近い長時間露光 (90 秒) の条件をえらんだ。同一試料の繰り返し測定による再現性を第3表に使用検量線を第4図に示した。ゲルマニウム以外の微量成分の定量は、第1表の条件による。使用したスペクトル線と検出限度は第4表のとおりである¹²¹⁻¹³⁰。

第3表 直流弧光法の再現性
Reproducibility of D.C. Arc method

No.	マイクロフオートメーター スケールの読み Meter scale reading	標準偏差 Standard deviation
1	164	5.88
2	159	変動係数
3	171	Relative error
4	174	3.5%
5	167	
平均 mean	167	

Ge 20 ppm, 黄鉄鉱-NaCl (1:1) 標準試料
実験条件は第1表と同じ
Pyrite base, Sodium chloride buffered sample

第4表 分析線および直流弧光法における検出限度 (実験条件は第1表に同じ)
Analytical lines and its detect limit in the D.C. Arc method

元 素 Element	分 析 線 (A) Analytical lines	Detect limits (ppm)
As	2349.84	50
	2780.197	100
Ag	3280.683	1
	3382.891	2
B	2496.778	2
	2497.733	1
Be	2348.610	5
Bi	2989.029	25
	3067.716	5
Cd	2288.018	10
	3261.057	10
Co	3405.120	5
	3453.505	3
Cr	3014.915	5
Cu	3273.962	1
Ga	2943.637	2
	2944.175	10
Ge	2651.178	3
	2709.626	4
In	4511.323	10
Mn	2576.104	10
Mo	3170.347	1
	3158.165	5
Ni	3414.765	2
	3492.956	5
Pb	2833.989	10
Sb	2311.469	25
Sn	2839.989	7
	3175.019	10
V	3185.396	2
	3198.012	10
W	2896.44	7
	2946.981	3
Zn	3302.588	75

取扱い試料は、珪酸塩鉱物、硫化鉱物から酸化鉱物に及び、それらの主成分にもかなりの差がある。これらの試料から、褐鉄鉱・珪灰鉄鉱・閃亜鉛鉱・黒色頁岩・黄銅鉱・硫砒銅鉱の6種類、23試料をえらび、発光分光分析法と、フェニルフルオロン比色法にて定量した結果は第5表のとおりである。比色法の定量値を基準とし、発光分光分析法の偏差の平均を求めると、13.4%となる。比較的広い地質対称物について、ほぼ一致した値が得られている。

フェニルフルオロンを用いるゲルマニウムの比色定量は次の操作による。硫化鉱物試料は磁製の坩堝に入れ、電熱器上にて、30分から1時間加熱、硫黄分をとばした後、ガスバーナーにて、磁製坩堝の底が暗赤色になる程度に除熱し、次いで試料をニッケル坩堝に移し、炭酸ソーダ、炭酸カリウム熔融剤を加えて熔融分解する。珪酸分に富む試料の場合は、直接、炭酸ソーダ、炭酸カリウム熔融剤で熔融するか、あるいは

第5表 発光分光分析法とフェニルフルオロン比色法による定量値の比較
Comparison of results by the emission spectrochemical
and colorimetric method

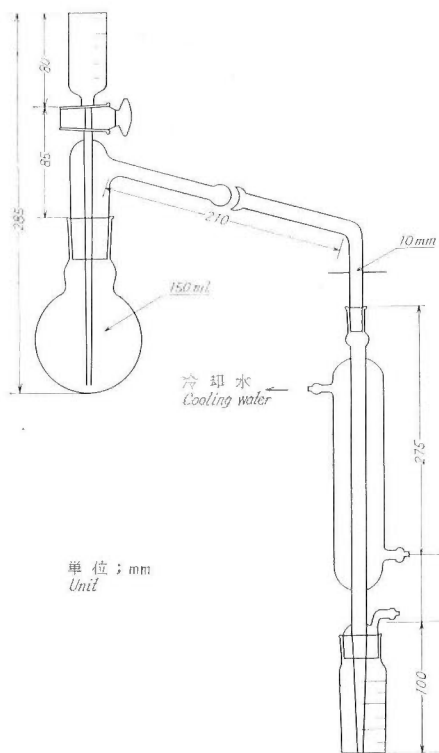
No.	鉱物 Mineral	分光分析法 Emission spectrochemical Ge(ppm)	比色法 Colorimetric Ge(ppm)	偏差, E* Deviation (%)
1	褐鉄鉱 Limonite	10	12	-16.7
2	〃	20	24	-16.7
3	〃	5	6.5	-23.1
4	珪灰鉄鉱 Lievrite	30	35	-14.3
5	〃	35	35	—
6	〃	40	31	+29.0
7	〃	45	45	—
8	〃	45	45	—
9	〃	50	47	+6.9
10	〃	60	57	+5.3
11	閃亜鉛鉱 Sphalerite	150	154	-2.6
12	〃	200	195	+2.5
13	〃	50	46	+8.7
14	〃	100	116	-13.8
15	〃	20	17	+17.7
16	〃	20	23	-13.0
17	〃	20	19	+5.3
18	〃	25	28	-10.7
19	黒色頁岩 Black shale	5	5	—
20	〃	5	3	+66.7
21	〃	5	5	—
22	黄銅鉱 Chalcopyrite	10	7	+43.0
23	硫砒銅鉱 Enargite	45	40	+12.5
			E% 平均	13.4

$$*E = \left| \frac{\text{Ge ppm}_{\text{分光分析}} - \text{Ge ppm}_{\text{比色法}}}{\text{Sp. Colori.}} \right| \times 100 \bigg/ \frac{\text{Ge ppm}_{\text{比色法}}}{\text{Colori.}}$$

Colorimetric : Phenylfluorone

は特に、ゲルマニウム低含量の珪酸塩試料の場合は、白金坩堝中にて弗酸で処理し、珪素をとばした後、ピロ硫酸カリウムで熔融する。以上の操作で分解した試料を、塩酸とともに蒸溜し、ゲルマニウムを分離後、比色を行なう。蒸溜は、竹田栄蔵技官の設計した蒸溜装置(第5図)を用いた。この装置は、ゲルマニウム研究委員会で制定した装置(500 ml)より小型(150 ml)にて蒸溜能率は良好である。蒸溜に際して、蒸溜フラスコ中の被蒸溜液は、50 ml程度か、それ以内にするようにする。蒸溜フラスコの加熱は塩化カルシウム浴を用いる。蒸溜に先だち、被蒸溜液の塩酸濃度は7 Nとした。受器には、あらかじめ蒸溜水5 mlを入れておき、溜出液は最初の15 mlをとれば充分である。溜出所要時間は約30分である。蒸溜時に、試料中にマンガンおよび鉛が、高原子価の状態が存在すると、塩酸を酸化し、塩素を遊離させる。遊離塩素は、フェニルフルオロンと反応し、ゲルマニウム類似の発色を呈する。アルカリ熔融後の試料は、もし、マンガが存在すれば、マンガンの高原子価状態を含むので、あらかじめ、低原子価状態に還元した後蒸溜しなければならない。還元方法としては、塩化第二鉄20%溶液を蒸溜前に、フラスコ中に滴下し、マンガンの高原子価イオンの色を消失せしめ、さらに数滴を加えた。

塩酸蒸溜の溜出液は、50 ml のメスフラスコに移し、0.25%ポリビニルアルコール溶液5 mlを加え、振りまぜながら0.04%フェニルフルオロン溶液15 mlを除々に加え、標線まで蒸溜水でうすめる。比色は30



第 5 図 ゲルマニウム蒸溜装置 (竹田栄蔵設計)
Distillation apparatus for germanium

分から 60 分の間に、平間光電比色計、1 cm キュベットを用い 517 $m\mu$ 注 2) で吸光度を測つた。本操作によつて、比色の際の塩酸濃度は大体 $1.2 \pm 0.2 N$ となる。フェニルフルオロンはメルク社製のものを用いた^{131) 135)}。

Ⅲ. 黒鉛および黒鉛式鉛床におけるゲルマニウムの分布

1931 年、木村建二郎⁴⁷⁾の研究によつて、花岡鉛山の黒鉛にゲルマニウムの濃縮することが報告されて以来、黒鉛鉛床産、鉛石および鉛物に関して行なわれたゲルマニウムの定量ないしは半定量例は次のとおりである⁸⁰⁾。いずれも $0.00 n \sim 0.0 n \%$ ($n 0 \sim n 00 \text{ ppm}$) のゲルマニウムを検出している。

鉛	山	鉛物 (石)	分析数	分 析 者	Ge (%)
安 部	城	黄 銅 鉛	1	湊, 村 岡	0.001
上	北	黒 鉛	2	木 村, 齋 藤, 島	0.0 n
花	岡	黒 鉛	10	木 村, 齋 藤	0.00 n ~ 0.0 n
西	川	閃 亜 鉛 鉛	4	〃 〃	0.00 n
大	揚	黒 鉛	1	〃 〃	0.0 n
長	生	閃 亜 鉛 鉛	1	〃 〃	0.00 n
小	坂	平 均 資 料	3	〃 〃	0.00 n

注 2) 500~505 $m\mu$ が適当とされる。それに最も近いフィルターを用いた。

黒鉱鉱床のゲルマニウムの分布に関する研究は次の4例に過ぎない。

花岡鉱山：中沢次郎・高瀬博・高橋清・安藤厚 (1956)^{8c)}

上北鉱山：中沢次郎・大津秀夫・高橋清・安藤厚 (1956)^{8d)}

竹内常彦・南部松夫・鈴木晴・岡田広吉 (1956)¹⁰⁾

安部城鉱山：木下亀城・松隅寿紀・牟田邦彦 (1956)^{8b)}

これらの研究によつて、ゲルマニウムは一般的に黒鉱部、その中でも閃亜鉛鉱および硫砒銅鉱等に濃縮していることが示された。一方、ゲルマニウムの存在形に関する追求も行なわれ、竹内常彦らは、ゲルマナイト類似の鉱物をみかけたが確認をみるに至っていない¹⁰⁾。

筆者は、東北日本内帯および西南日本内帯グリーン・タフ地域に存在する黒鉱および黒鉱式鉱床37鉱床について、ゲルマニウムの存在状態をしらべた結果について述べる。

III. 1 研究対象とした黒鉱および黒鉱式鉱床について

考察した黒鉱および黒鉱式鉱床は次の37鉱床である。

青森県) 安部城・大揚・西又・上北

岩手県) 土畑白土・土畑上野々・綱取・岩沢

秋田県) 花岡・十和田・小坂・相内・花輪・八盛・畑野

宮城県) 杉ノ森・竹子森・白石・湯ノ原・七ヶ宿

山形県) 福舟・荻野・吉野・大筋・南沢・神明・朱山・久慶慈

福島県) 黒岩・加納・与内畑・黒沢

新潟県) 白板

島根県) 鰐淵・鷲峠・鷲・岩見

青森・岩手・秋田・福島・山形・新潟の各県下の諸鉱床は、東北日本内帯グリーン・タフ鉱床区に所属し島根県下の諸鉱床は、西南日本内帯山陰グリーン・タフ鉱床区に所属している。

成因的には、いずれも新第三紀の火山岩の活動に関係を有している。

III. 2 ゲルマニウムの分布

III. 2. 1 硫化鉱物中のゲルマニウム含量についての統計的な取扱い

取扱い37鉱床について、ゲルマニウムの定量を実施した試料総数は554個である。定量結果を第12表に示す。これらの定量結果をもととして、黒鉱および黒鉱式鉱床におけるゲルマニウムの分布を統計的に考察することにする。

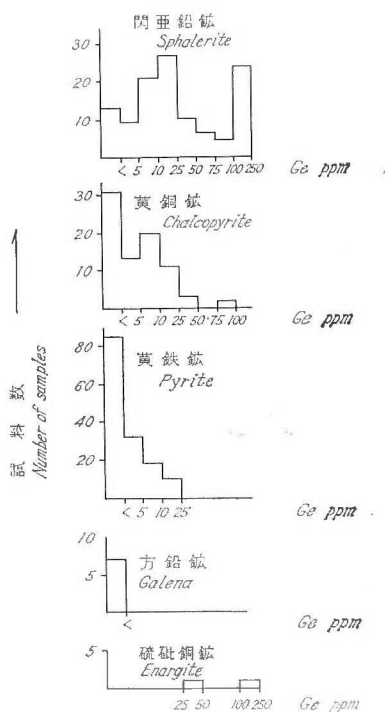
取扱い試料全体についての、主要硫化鉱物別のゲルマニウム頻度分布図を第6図に示した。第6図より明らかのように、黒鉱および黒鉱式鉱床における主要硫化鉱物中のゲルマニウム含量の順序は次のようになる。

方鉛鉱<黄鉄鉱<黄銅鉱<閃亜鉛鉱

ゲルマニウムは閃亜鉛鉱に最も多く存在し、その含量は黄銅鉱・黄鉄鉱の順に少なくなる。硫砒銅2試料は分析値の示すように(上北・第二上ノ沢; 40 ppm, 花岡・姥沢; 150 ppm) 顕著なゲルマニウムの濃縮をみている。

黒鉱および黒鉱式鉱床の、主要硫化鉱物別平均ゲルマニウム含量および最高含量は次のとおりである。

	Ge 平均含量	Ge 最高含量
閃 亜 鉛 鉱	25 (ppm)	250
黄 銅 鉱	10	100
黄 鉄 鉱	3~5	20
方 鉛 鉱	*	*
硫 砒 銅 鉱	95	150



第 6 図 黒鉱および黒鉄式鉱床における硫化鉱物中のゲルマニウム濃度分布図
 Histograms of germanium in some sulfide minerals from Kurokō and Kurokō type deposits

黒鉄鉱床における鉱物の一般的晶出順序は堀越義一によつて第 7 図のように与えられている。

鉱物 鉱種	珪鉱 Keikō	黄鉄鉱 Ōkō 硫化鉄 銅鉄	黒鉄 Kurokō A → B → C
	黄鉄鉱 Pyrite	[Diagram showing mineral sequence across Keikō, Ōkō, and Kurokō types]	
黄銅鉱 Chalcopyrite	[Diagram showing mineral sequence across Keikō, Ōkō, and Kurokō types]		
閃亜鉛鉱 Sphalerite	[Diagram showing mineral sequence across Keikō, Ōkō, and Kurokō types]		
方鉛鉱 Galena	[Diagram showing mineral sequence across Keikō, Ōkō, and Kurokō types]		
四面銅鉱 Tetrahedrite	[Diagram showing mineral sequence across Keikō, Ōkō, and Kurokō types]		
硫砒銅鉱 Enargite	[Diagram showing mineral sequence across Keikō, Ōkō, and Kurokō types]		
重晶石 Borite	[Diagram showing mineral sequence across Keikō, Ōkō, and Kurokō types]		

第 7 図 黒鉄鉱床における諸鉱物の生成順序 (堀越)
 Mineral sequence in Kurokō deposit

珪 鉱 → 黄 鉱 → 黒 鉱
 前 期 → → → 後 期

ゲルマニウム含量は、III. 2. 2 で述べるように、一般に 珪鉱<黄鉱<黒鉱 の順に増大し、後期生成の黒鉱部に最も多量に存在している。珪鉱・黄鉱・黒鉱の場合に、そのゲルマニウムの含量順序は、主成分鉱物のゲルマニウム含量の順序とよく一致している。

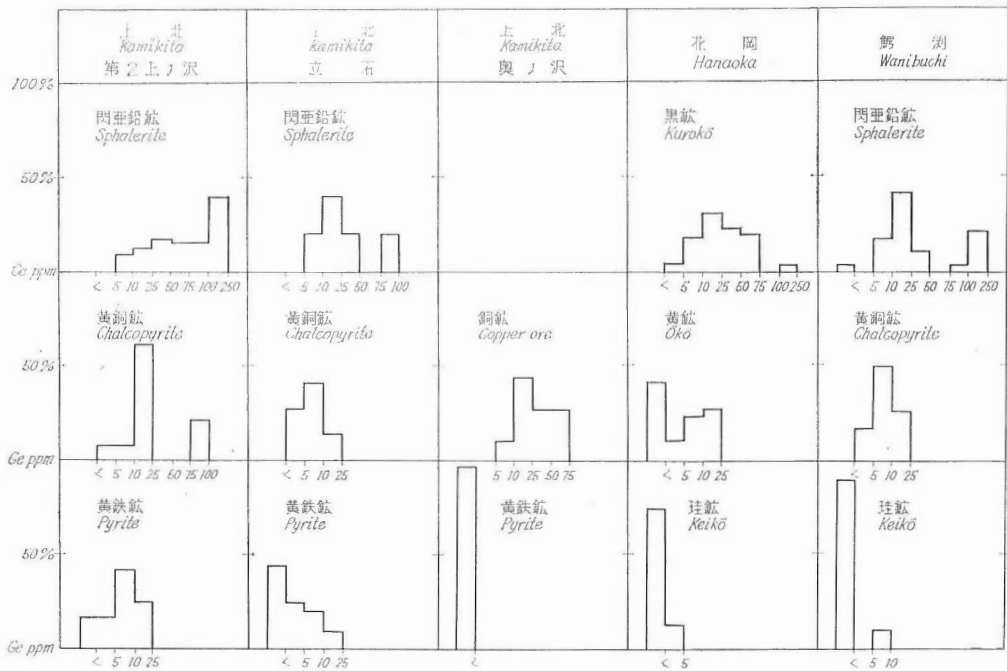
黒鉱は閃亜鉛鉱を主成分とし、方鉛鉱・黄鉄鉱・黄銅鉱・四面銅鉱・重晶石・石膏・石英等を含み、局部的に白鉄鉱および硫砒銅鉱が認められる。これらの構成鉱物の中、ゲルマニウムは量的に最も多い閃亜鉛鉱中に最も一般的に濃縮している。前述するように、ゲルマニウム含量は、黄銅鉱・黄鉄鉱の順に減少し、方鉛鉱には存在しない。硫砒銅鉱はゲルマニウムの濃縮が認められるがその産出量は僅少である。四面銅鉱、および白鉄鉱中のゲルマニウム含量については分析例が少なく、筆者の行なつた花岡鉱山の、四面銅鉱および白鉄鉱の定量結果（各1試料、産状が不明のため参考値に留める）では、ゲルマニウムの検出をみていない。したがつて、黒鉱の構成鉱物の中、ゲルマニウムの濃縮の明らかな鉱物として、閃亜鉛鉱および硫砒銅鉱の2つをあげるにとどめる。

鉱床の母岩、粘土化帯、緑泥石類、低温生成の石英、炭酸塩鉱物、石膏等にはゲルマニウムの濃縮は認められない。しばしば粘土化帯にゲルマニウムの検出をみることもあるが、そのような場合は硫化鉱物の共存に起因している。黒鉱および黒鉱式鉱床の場合、ゲルマニウムは硫化鉱物中にその大部分が存在していると考えられる。

III. 2. 2 個々の鉱山例について

次に、典型的な黒鉱鉱床である、上北・花岡・鰐淵・加納鉱山において、ゲルマニウムの存在状態を考察してみよう。第8、9図にこれら諸鉱山の鉱石別、あるいは鉱物別のゲルマニウム頻度分布図を示した。いずれの鉱山においても、ゲルマニウム含量の順序は

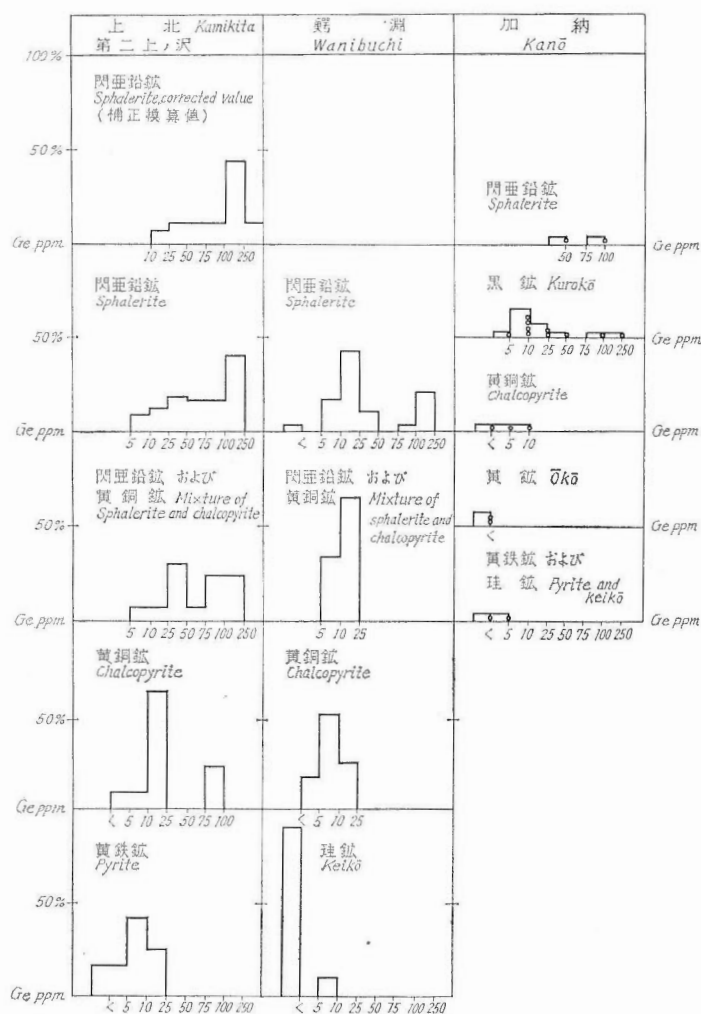
黄鉄鉱<黄銅鉱<閃亜鉛鉱



第 8 図 黒鉱鉱床における諸鉱物中のゲルマニウム頻度分布図—1
 Histograms of germanium in some minerals from
 Kurokō and Kurokō type deposits—1

あるいは 珪鉱<黄鉱<黒鉱

となっており、この傾向より逸脱する場合は見当たらない。黒鉱鉱床の鉱石は、多種類の微細な鉱物の集合体からなるために、単体鉱物の分離が困難な場合が多い。したがって花岡鉱山の場合は、珪鉱、黄鉱、黒鉱の区分に従い、それらの晶出順序と、主要構成鉱物の関係から、ゲルマニウムの存在状態を示した。また鰐淵鉱山のように、黒鉱鉱床でも、単体鉱物の結晶の発達の良い場合には、充分良好な単離試料について、ゲルマニウムの鉱物間における賦存状況を観察できる。上北鉱山の閃亜鉛鉱は、微細な黄銅鉱、および方鉛鉱を含むため、閃亜鉛鉱中の銅・鉛・亜鉛含量を化学分析によつて定量し、銅を黄銅鉱、鉛を方鉛鉱として存在していると仮定して差引き、(差引いた黄銅鉱・方鉛鉱中のゲルマニウム含量は、第二上ノ沢鉱床の各鉱物の平均ゲルマニウム含量とみなして計算した)補正換算した含量を参考のために表示した。黒鉱および黒鉱鉱床中の閃亜鉛鉱に伴うゲルマニウムは、最高 250 ppm、上北鉱山の補正換算値最高 370 ppm である。加納鉱山の場合は鉱石区分の試料と、相当時期に産出した単離鉱物の双方を表示したが、いずれの場合も黒鉱鉱床におけるゲルマニウムの存在傾向をよく表わしている。



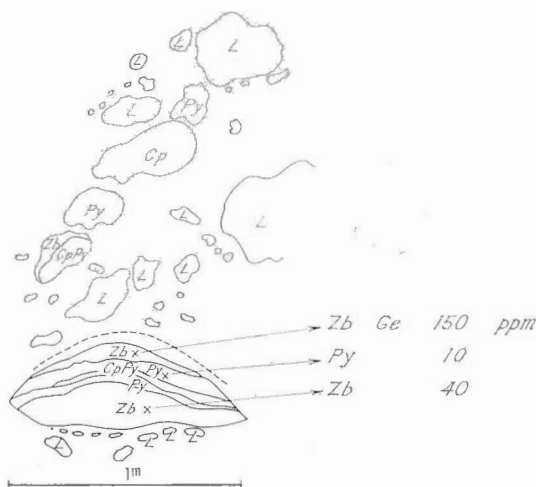
第 9 図 黒鉱鉱床における諸鉱物中のゲルマニウム頻度分布図—2

Histograms of germanium in some minerals from
Kurokō and Kurokō type deposits—2

最も普遍的にゲルマニウムの存在濃縮のみられる黒鉛・閃鉛・黄鉛・黄銅鉛において、ゲルマニウムの最高含量は0.0n% (n00 ppm) を超えることはなく、また特に部分的に濃縮の起つているような試料は見当らなかつた。

筆者は、花岡・鰐淵・上北鉱山において、鉛体の部分によるゲルマニウムの分布の差を考察してみたが、いずれの場合も、ゲルマニウム含量は、珪鉛・黄鉛・黒鉛あるいは黄鉄鉛・黄銅鉛・閃鉛鉛の区分によつて、統計的に明瞭な差が現われ、鉛体の上下、あるいは方向等によつて、同一区分内においては、明瞭なる差は認められなかつた。

竹内常彦らは、上北鉱山において早期生成の閃鉛鉛と、これを切つて生成した後期生成の閃鉛鉛中のゲルマニウム含量をしらべ、一般的にいわれるように、特に後時期生成の閃鉛鉛にゲルマニウム含量が高いという傾向の認められないことを指摘している¹⁰⁾。上北、第二上ノ沢鉛床は、凝灰角礫岩層中の黒色頁岩の薄層にはさまれた層状の黒鉛鉛床である。鉛石は、閃鉛鉛を主とした黒鉛状の黒色団球、黄鉄鉛および黄銅鉛を主とした黄鉛状の黄色団球が不規則に分布し、流紋岩質角礫を混えている。これらの存在様式から考へて、第二上ノ沢鉛床の生成機構はかなり複雑と考へられる。団球状鉛石の複合的配置から考へて、鉛化作用は繰り返し行なわれたものと考えられる。このような系において、閃鉛鉛のゲルマニウム含量と生成順序の関係を考へてみると、第10図に示すように、団球の層状配置をとる中心部の、前期生成と考へ



Zb. 閃鉛鉛 Sphalerite
Cp. 黄銅鉛 Chalcopyrite
Py. 黄鉄鉛 Pyrite
L. 安山岩角礫 Tuff breccia

第10図 上北鉱山、第二上ノ沢鉛床スケッチ例
Example of sketch at Dainikaminosawa
deposit, Kamikita mine

られる閃鉛鉛と、外縁部の後期生成と考へられる閃鉛鉛との間には明らかな差が認められる。この場合は後期生成と思はれる閃鉛鉛がゲルマニウム含量が高いが、上述したように、竹内常彦¹⁰⁾はこの逆の場合を例示している。したがつて、生成時期によつて、閃鉛鉛中のゲルマニウム含量は、特に、なんらかの規則性の支配をうけていないと考へられる。

III. 3 他の微量成分との関係

第11図に、鉛床の形態別、閃鉛鉛中の微量成分の頻度分布図を示した。高橋清・砂川一郎・大津秀夫

・安藤厚ら^{92) 94) 95) 98) 99)}の研究によると、グリーン・タフ地域の黒鉱および黒鉱式鉱床は、同地域の他の形態の鉱床に比べ、砒素、アンチモン、ゲルマニウム、ガリウム、モリブデン、タリウム等の元素が濃縮している点で特長的である。黒鉱鉱床の成因に関しては、19世紀末より、海底の火山活動に伴う沈殿鉱床説（同成説）と、アルカリ性熱水溶液による交代鉱床説（後成説）の2説があり、現在にいたるも論争が繰り返されている。グリーン・タフ地域の鉱床の多くは浅岩漿系である。その中でも黒鉱および黒鉱式鉱床は、鉱脈鉱床より上位の、主として泥岩質の女川階相当の層準に存在している。その生成の条件は上の2説とも、地表あるいは海底近くの、比較的低温・低圧の条件を仮想している。黒鉱鉱床の上部に存在する不透水性の頁岩は、交代鉱床論者により、Cap rock の役割りを演じていると考えられている。黒鉱および黒鉱式鉱床に特長的に濃縮している微量成分は、第6表に示すようにいずれも比較的、ハロゲン化物の沸点が低く、したがって揮発度の高い元素群である。高橋清^{98) 99)}は、黒鉱および黒鉱式鉱床は地下から上昇する鉱液が、地表近くの低圧の条件で、揮発性成分が気相に、不揮発性成分が液相に分配され、ついで、不透水性の地層下でこの二相より、同時に鉱石鉱物を沈殿生成したものとする、木下亀城の生成機構に近い条件を仮想し、上記の、ハロゲン化物の揮発度の高い微量成分の黒鉱および黒鉱式鉱床への濃縮過程を例示している。

Stoiber⁹⁹⁾らによつて、Mississippi Valley 型鉱床の閃亜鉛鉱は、著しくゲルマニウム、ガリウム含量が高いことが知られている。この型の鉱床が、低温生成の特長を有するため、しばしば低温型鉱床の閃亜鉛鉱が、高温型鉱床の閃亜鉛鉱より、ゲルマニウム含量が高いという論拠となつている。しかし、Mississippi Valley 型鉱床は、その成因について大きな疑問があり、熱水源によるものか、あるいは同生成源によるものか、全く明らかとなつていない。黒鉱および黒鉱式鉱床は、たしかに熱水源による低温型鉱床である。しかし、IVで述べるように、グリーン・タフ地域の他の形態の低温型鉱床には、ゲルマニウムの濃縮はほとんど認められていない。黒鉱および黒鉱式鉱床のような、塊状鉱床にのみ、ゲルマニウムが、他の一群のハロゲン化物の揮発度の高い諸元素とともに濃縮している事実は注目すべきであろう。明らかに、ゲルマニウムの濃縮と鉱床の形態および生成条件との間には、因果関係の存在が予想される。

第6表 1気圧下のハロゲン化物の沸点 (Glasstone et al.)

Boiling point of halides under 1 atom

化 合 物	b. p. (°C)	化 合 物	b. p. (°C)
HF	19.4	TlF	300.
HCl	-85.0	TlCl	806.
AsF ₃	63.7	CdCl ₂	970.
AsF ₅	-53.	HgF ₂	650.
AsCl ₃	122.	HgCl	383.7
AsCl ₅	221.	HgCl ₂	304.
SbF ₅	149.5	CuCl	1366.
SbCl ₃	220.2	CuCl ₂	993.
SbCl ₅	92.	MnCl ₂	1190.
BiCl ₃	447.	CoCl ₂	1049.
SiF ₄	-65.	ZnCl ₂	732.
SiCl ₄	57.6	NiCl ₂	973.
GeCl ₄	86.5	MoF ₆	35.
SnF ₄	705.	MoCl ₅	268.
SnCl ₂	623.	WF ₆	19.5
SnCl ₄	114.1	WCl ₅	275.6
PbF ₂	1290.	AlCl ₃	182.7
PbCl ₂	950.	MgCl ₂	1412.
GaCl ₃	217.	CaCl ₂	1600.
InCl ₃	600*	AgCl	1564.

*近似値 approximate value

Ⅳ. 熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床におけるゲルマニウムの分布

本邦の熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床に関するゲルマニウムの定量例は比較的少ない。ゲルマニウムの検出をみた試料の中、浅成低温型に関するものをあげると次のようになる。その大部分が0.00 n % (n 0 ppm) を示し、黒鉱および黒鉱式鉱床の場合に較べ、低含量である³⁰⁾。

鉱 山	鉱 物	分析数	分 析 者	Ge (%)
余 市	閃 亜 鉛 鉱	3	木 村 ・ 斎 藤	0.00 n
阿 仁	黄 銅 鉱	1	湊 ・ 村 岡	0.00 n
〃	閃 亜 鉛 鉱	1	〃 〃	0.00 n
不 老 倉	黄 銅 鉱	1	〃 〃	0.0005~0.001
赤 山	四 面 銅 鉱	1	木 村 ・ 斎 藤	0.00 n
神 室	閃 亜 鉛 鉱	2	〃 〃	0.00 n ~ 0.0 n

本邦の主要亜鉛鉱山の一つに数えられる、浅成低温型鉛亜鉛鉱脈、細倉鉱山について、木村健二郎ら³¹⁾の行った調査によると、同鉱山の鉱石試料、選鉱精鉱過程の50試料中に、僅かに亜鉛電解液1カ所のみ10 ppmのゲルマニウムをみいだしたに過ぎない。したがって同鉱山の硫化鉱物中のゲルマニウム含量は著しく低いことが予想される。

浅成高温型の場合も、次の定量例の示すように、ゲルマニウム含量はあまり高くない³⁰⁾。

鉱 山	鉱 物	分析数	分 析 者	Ge (%)
足 尾	黄 銅 鉱	1	木 村 ・ 斎 藤	0.00 n
〃	〃	2	湊 ・ 村 岡	0.002 ~ 3
生 野	黄 銅 鉱	1	〃 ・ 〃	0.001 ~ 2
明 延	錫 精 鉱	2	木 村 ・ 斎 藤 ・ 島	0.00 n
	黄 錫 石	1	加 納 ・ 多々良	0.01
	錫 石	1	木 村 ・ 斎 藤	0.0 n
	銅 鉛 亜 鉛 鉱	1	〃 ・ 〃	0.00 n
	黄 銅 鉱	1	湊 ・ 村 岡	0.001

浅成高温型の場合、錫石および黄錫鉱のような錫鉱物にゲルマニウムの濃縮例がみられる。

木下亀城・牟田邦彦によつて、総括された九州地方の浅成低温型、中温型鉱脈鉱床に関する閃亜鉛鉱中のゲルマニウム含量は、いずれも0.00 n %かそれ以下である^{30) 36)}。

以上のように、熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床に関するゲルマニウムの資源的研究は、その低含量の理由から組織的に行なわれなかつたきらいがある。筆者は、本邦の熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床におけるゲルマニウムの分布を明らかにするために、154鉱床、1,553試料について、ゲルマニウムその他の微量成分の分布を考察した結果について述べる。本章では熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床を対象とし、熱水性金銀鉱脈鉱床に伴なうゲルマニウムは、銀とゲルマニウムの特殊な関係から、次章で別に取扱つた。

考察した熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床の生成条件別鉱床数および試料数は次のとおりである。

	鉱 床 数	試 料 数
浅 成 低 温 型	139	1,128
浅 成 高 温 型	8	341
中 温 型, そ の 他	7	84
総 数	154	1,553

これらの鉱床のうち、浅成低温型および浅成高温型の鉱床は、西南北海道、東北日本内帯、西南日本内帯のグリーン・タフ地域の諸鉱床を研究対象としている。

IV. 1 浅成低温型鉱脈鉱床

西南北海道、東北日本内帯、西南日本内帯のグリーン・タフ地域には、新第三期の火成活動に基づく、浅成低温型鉱脈鉱床が多数存在している。同地域には、成因的には同じく、新第三期の火成活動に起因する黒鉱および黒鉱式鉱床、浅成低温および高温型鉱脈鉱床が多数存在している。したがって同地域は、これらの諸鉱床における鉱床の形態ならびに生成条件の違いと、ゲルマニウムその他の微量成分の分布状態をしらべるのにきわめて好都合な場所といえよう。東北日本内帯鉱床区における硫化鉱物中の微量成分に関しては高橋清らの研究がある^{10) 20) 41) 42) 91~93)}。

グリーン・タフ地域の浅成低温型銅鉛亜鉛鉱脈鉱床は、銅-緑泥石脈、銅-鉛-亜鉛脈、鉛-亜鉛脈に分類できる。これらの鉱脈鉱床は、山形県北東部のように、銅-緑泥石脈、銅-鉛-亜鉛脈、鉛-亜鉛脈、黒鉱鉱床の順に帯状に分布している場合もあるが、一般にはその分布は不規則である。考察を加えた浅成低温型銅鉛亜鉛鉱脈鉱床は、次に示すように、139カ所、試数総数は1,128個である。

- | | |
|------|---|
| 北海道) | 八雲・今井石崎・今金・大金・寿都・玉成・今井本庫・豊羽・豊富・豊宏・大江 |
| 青森県) | 陸奥・佐井・上北高森・舟打・住友八光・冷水・滝ノ沢・雲坂・金山沢 |
| 秋田県) | 鉛山・宝蔵・千鳥・大湯村・秋津・長木・不老倉・新不老倉・尾去沢・光沢・七滝村鴉・阿仁・佐山・宮田又・大葛・大谷・荒川・松葉・餌館・小真木・堀内・田沢・狩又・芦内・院内 |
| 岩手県) | 土畑鶯ノ巣・土畑甲子・金当・草井沢・水沢・三ヶ沢・元山・鶯合森・山本・岩沢 |
| 山形県) | 岳谷・大蔵・永松・菅蒲沢・玉金・三信・津川・第一三沢・長井・三体・宝沢・天童・高瀬・小穴・大平・草木沢・台山・神室・天狗森・富倉・白川・竜神・立中・杉ノ入・満沢・盃山・長富・宝田・包玉沢・東・二重坂・不平・東宝・山崎・三上・赤山・金山・蓬坂・高上・徳野・金原・最上・羽前 |
| 宮城県) | 川崎・杉ノ森・砥沢・花山・大土森・細倉・池月・女盛・大鍋・鬼頭・本山・新本山・鎌内・坪毛・蟹ノ沢・玉造・矢楯・七里沢・国見 |
| 福島県) | 八総・高旗・諏訪・赤羽根・鈍子岩 |
| 新潟県) | 葡萄・黒森・草倉・三川・大金・佐渡 |
| 島根県) | 銅ヶ丸・オケ原・粕淵・酒谷・三段谷・苦木谷・法田・窪田・永輝・大森・大社・吉永 |

ゲルマニウム定量結果を第13表1に示す。主要硫化鉱物中のゲルマニウム頻度分布図は第12図のように与えられる。この図から明らかなように、これらの浅成低温型鉱脈に伴う硫化鉱物は、いずれもゲルマニウム含量が低い。閃亜鉛鉱においてすら、419試料中、ゲルマニウムの検出されたものは、僅かに5%に過ぎず、その含量も50 ppmを超えない。黄銅鉱402試料中、ゲルマニウムの検出されたのは4%最高含量は25 ppmであつた。黄鉄鉱は、242試料中、ゲルマニウムの検出されたのは僅かに1試料(5 ppm)に過ぎない。方鉛鉱は、57の全試料中に全くゲルマニウムの存在を認めることができなかった。

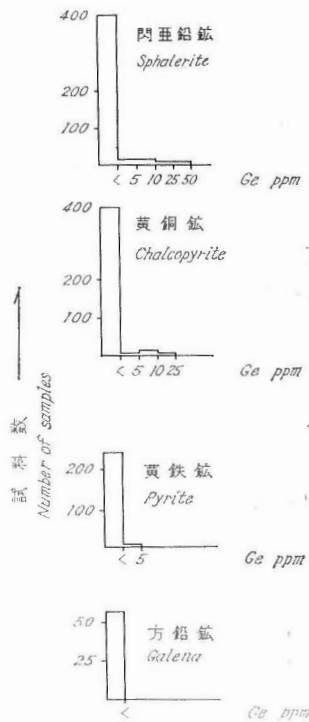
同地域の鉱脈鉱床は、前述したように、銅-緑泥石脈、銅-鉛-亜鉛脈、鉛-亜鉛脈に大別される。浅成低温型鉱脈鉱床の場合に、ゲルマニウムは、いずれの鉱床においても大部分の硫化鉱物中にほとんどみいだされない。したがって、鉱脈の主要鉱物による細区分と、ゲルマニウムの存在状況との間に、なんらの関係もみいだすことは困難である。

第12図によると、ゲルマニウムの硫化鉱物別の含量の順序は統計的に次のようになっている。

方鉛鉱<黄鉄鉱<黄銅鉱<閃亜鉛鉱

この順序は、黒鉱および黒鉱式鉱床の場合に一致するが、濃縮の度合は著しく低い。細倉鉱山のように、閃亜鉛鉱を主体とする鉱脈型大鉱床においてすら、200試料中にゲルマニウムは全く検出されていない⁴⁴⁾。

以上の結果から、本地域の浅成低温型鉱脈鉱床は、生成脈の主要鉱物の組合せ、または鉱物のいかににかかわらず、黒鉱および黒鉱式鉱床に比し、ゲルマニウムの存在は著しく低いといえよう。



第12図 浅成低温型銅鉛亜鉛鉱脈鉱床における
硫化鉱物中のゲルマニウム濃度分布図
Histograms of germanium in some sulfide
minerals from epithermal veins

東北日本内帯グリーン・タフ地域の浅成低温型鉱脈鉱床の閃亜鉛鉱に伴う微量成分を考察してみると、第11図に示すように、他の形態の鉱床の場合に比し、一般に微量成分に乏しい傾向がある。黒鉱および黒鉄式鉱床の閃亜鉛鉱は、ゲルマニウム、ガリウム等のハロゲン化合物の揮発性成分の含量が高く、鉱脈鉱床でも浅成高温型の場合には、次に述べるように、インジウム、錫、ビスマス等の高温の条件を反映する成分の含量が高い。これに対して、浅成低温型鉱脈鉱床の閃亜鉛鉱に特長的に濃縮の認められる微量成分はみあたらない。東北日本内帯グリーン・タフ地域の浅成低温型鉱脈鉱床は、黒鉱および黒鉄式鉱床より下位の地層、すなわち、門前・赤島階あるいは台島・西黒沢階の層準中に存在している。これらの層準は、上位の地層より裂隙を生じ易く、細長い鉱脈型の形態は、鉱床の形成過程において、諸成分の分別作用 (Differentiation) を起し易い。ゲルマニウム等の揮発性成分は分離逸散し、高温型鉱床に特長的な、錫、インジウム、ビスマス等を沈殿分離するのに適当地質学的条件にあつたものと考えられる。

IV. 2 浅成高温型鉱脈鉱床 (ゼノサーマル鉱床)

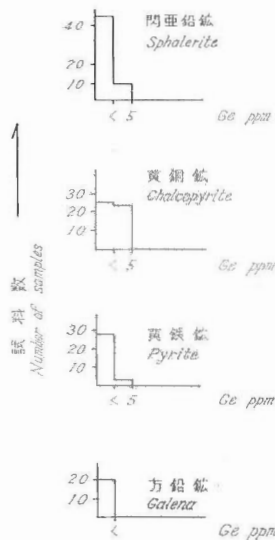
浅成高温型鉱脈鉱床 (ゼノサーマル鉱床) とは、比較的浅所において、高温より急冷の条件で生成した鉱床をいい、高温型の鉱物共生と、低温型の鉱物共生が共存している。このような現象を、鉱石の押し重ね、またはテレスコーピング現象といい、高温から低温にわたる一連の金属鉱物が一つの鉱床において存在しているのがみられる。本邦の主要浅成高温型鉱床は、明延・生野・紀州・足尾鉱山等であり、銅・鉛・亜鉛・錫・タングステン等を伴ない、浅岩漿系の鉱床であるために、生成初期の高温部が、比較的急速な温度勾配によつて冷却され、テレスコーピングの現象を呈している。

ここで取扱う浅成高温型鉱脈鉱床は、いずれも東北日本内帯グリーン・タフ地域に属している。取扱い鉱床総数は8、試料総数は341である。各県別取扱い鉱床は次のとおりである。

- 青森県) 尾太
- 秋田県) 山館・大館(大披)・立又・明又
- 山形県) 日正・大泉
- 栃木県) 足尾

これらの浅成高温型鉱脈鉱床は、高温型の鉱物共生として、タングステンおよびモリブデン鉱物、錫石・黄錫鉱のような錫鉱物、ビスマスナイト・ウイチエナイト等のビスマス鉱物、磁鉄鉱・磁硫鉄鉱等があげられる。また多くの場合、付近に中新世の完晶質岩石の露出がみられ、鉱床は比較的浅所に胚胎されている。

ゲルマニウムの定量結果を第13表2、主要硫化鉱物のゲルマニウム頻度分布図を第13図に示す。すべ



第13図 浅成高温型銅鉛亜鉛鉱脈鉱床における
硫化鉱物中のゲルマニウム頻度分布図
Histograms of germanium in some sulfide
minerals from xenothermal veins

での硫化鉱物において、ゲルマニウムは5 ppmを超える場合はなく、一般に低含量である。第13図において、尾太鉱山のように、黒鉱を破碎して生成した浅成高温脈のような特殊な場合は統計値から除外している。また、大泉鉱山の場合、大床鍾のみが浅成高温型の特長を有し、他の鍾は浅成低温型の鉱脈と考えられるので、浅成高温型の大床鍾以外の鉱脈試料の定量値は統計値に含まれていない⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

閃亜鉛鉱について、浅成高温型鉱床の、微量成分の特長を考察してみると、第11図に示すように、錫・ビスマス・インジウム等の含量が高く、ゲルマニウム・ガリウムの含量は一般に低い。現在のところ、本邦の浅成高温型鉱床において、ゲルマニウムの著しい濃縮例はみいだされていないが、一部の浅成高温型鉱床の場合に、ガリウムのように、ハロゲン化物の揮発性成分の著しい濃縮例がある(足尾鉱山、河鹿鉱床の閃亜鉛鉱, Ga, 0. n %) ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。この事実は浅成高温型の鉱床の場合に、その急冷の条件に、さらに形態その他の適当な条件がそるえば、このように、揮発性成分が部分的に濃縮保持される可能性を示すものと考えられる。

IV. 3 中温型およびその他の鉱脈鉱床

ここでは、中温型銅鉛亜鉛鉱脈鉱床と、やや特殊な例として、山梨県増富鉱山の硫砒銅鉱脈について述べる。

考察を行なった鉱床を各県別に示すと次のようになる。

- 秋田県) 大石岳
- 山形県) 本朝日・鳥原
- 広島県) 金明・石井谷
- 長崎県) 対州
- 山梨県) 増富

鉱床総数は7個、試料総数は84個である。

大石岳・本朝日・鳥原鉱山は、いずれも花崗岩中の鉱脈鉱床で、中温型の特長を有している。鉱床生成の時代が明らかでないので、IV.2の区分より除外して取扱った。これらの鉱床は、浅成高温型の可能性も考えられる。広島県金明・石井谷鉱山は、中生代末期の花崗岩類の侵入に関係のある中温型鉱脈鉱床であり、鉱床は古生層ないしは中生層中に存在している。長崎県対州鉱山は、古第三紀または中生層を貫く、第三紀花崗岩類の活動により生成した中温型鉛亜鉛銅鉱脈鉱床である。山梨県増富鉱山は、硫砒銅・銅藍・黄鉄鉱を伴なう花崗岩中の低温生成鉱脈で、硫砒銅中に、350～500ppmのゲルマニウムの濃縮がみられ、金属ハロゲン化物の蒸気圧の高い一群の微量成分の濃縮をみている点で独特のものである。定量結果は第13表3に示した。

大石岳・本朝日・鳥原・金明・石井谷・対州の6鉱床、73試料中、ゲルマニウムの検出されたのは、14試料である。本朝日鉱山の閃亜鉛鉱1試料に例外的な高含量(60ppm)がみいだされたほかは、検出された試料中のゲルマニウム含量は3～12ppmと一般に低い。金明鉱山のように、黄銅鉱を主体とする場合も対州鉱山のように、鉛亜鉛鉱を主体とする場合も、中温の条件と、鉱脈型の形態は硫化鉱物中へのゲルマニウムの濃縮に対して有利な条件とはいえない。本朝日鉱山の閃亜鉛鉱6試料中に、3～60ppm、平均15ppmのゲルマニウムがみいだされている。この含量は、この種の鉱床としては、やや高い方に属している。(本朝日鉱山は、硫化鉱物の微量成分のうえから考えれば、浅成高温型に近い特長をもっている。)

第7表 山梨県 増富鉱山産 銅藍および硫砒銅鉱中の微量成分
Minor elements in some enargites and covellines from Masutomi mine

No.	鉱物	Ge	Ga	In	Tl	As	Sb	Bi	Sn	Mo	W	Ni	Co	Ag	Cd	Pb	Zn
1	銅 藍 Covellite	100	10	25	10	+	300	15	250	100	—	5	7	100	—	75	200
2	硫 砒 銅 藍 Enargite	500	2	10	100	+++	50	7	25	100	—	5	3	100	—	100	200
3	銅 藍 Covellite	40	1	—	25	+	50	5	10	25	—	—	—	75	—	40	200
4	硫 砒 銅 藍 Enargite	350	20	—	50	+++	—	10	5	50	20	7	25	10	10	200	200
5	γ	70	20	—	2	+++	2000	75	2500	7	25	10	25	200	—	150	200
6	銅 藍 Covellite	40	10	—	5	+	75	5	50	75	—	5	3	20	—	25	200
7	硫 砒 銅 藍 Enargite	400	5	—	150	+++	—	7	10	250	30	10	30	10	—	150	200
8	銅 藍 Covellite	100	8	—	20	+	300	10	100	100	10	5	5	75	—	100	200
9	選 鉱 産 物* Fluotation product	300	10	—	100	++	300	15	250	200	25	75	30	100	—	150	500
10	γ	300	15	—	75	++	750	25	500	150	25	40	25	200	—	150	600

*硫砒銅・銅藍・黄鉄鉱混合物
fluotation product, mixture of enargite
covellite and pyrite

硫砒銅藍; Enargite, 3Cu₂SAs₂S₅ Analyst: A. Ando
銅 藍; Covellite, CuS

山梨県増富鉱山は、前述するように、花崗岩中の硫砒銅鉱・銅藍・黄鉄鉱を伴う、鉱脈鉱床であり、その主要鉱物の組合せにおいて特殊なものである。ゲルマニウムは硫砒銅鉱に最も多く存在し、70～500 ppm、平均 364 ppm、一方、硫砒銅鉱と共生する銅藍中には、40～100 ppm、平均 70 ppm と少ない。硫砒銅鉱 $3\text{Cu}_2\text{SAs}_2\text{S}_5$ 、および銅藍 CuS 中の微量成分の定量結果を特に第 7 表に示した。砒素の定量結果から明らかのように、銅藍試料はおそらく、硫砒銅鉱の細粒をかなり含有しているものと推定される。したがって銅藍自体のゲルマニウム含量はおそらくもつと低いものと考えられる。硫砒銅鉱はゲルマニウムのほか、タリウム・アンチモン・モリブデン・錫・タングステン等のハロゲン化物の揮発性成分の著しい濃縮をみている。これらの諸成分は、黒鉱に特長的に濃縮している微量成分とよく符合している。ただし、タングステンは黒鉱中に検出されていない。しかし、タングステンは、ハロゲン化物の沸点が低いので、このような揮発性成分の濃縮部に存在する可能性は容易に肯定できる。黒鉱の場合に較べ、増富鉱山の硫砒銅鉱脈は揮発性成分の濃縮度がより大である。おそらく、かなり高温の鉱液より、気相中に分離濃縮した諸成分が、花崗岩中の裂隙中に、低温に冷却後、鉱床として沈殿したものであろう。インジウム・ニッケル・コバルト等の存在は、鉱液より気相中へ分別蒸溜された場合の温度的条件を指示するものと考えたと興味がある。第 7 表の定量結果から、ゲルマニウムは、砒素およびタリウム含量が高い場合に高含量となる傾向があり、銀含量との間には相関関係はない。増富鉱山の硫砒銅鉱脈は、鉱脈型の鉱床で、このように揮発性成分の濃縮している点できわめて珍しい例である。おそらく、花崗岩中の裂隙が、揮発性成分を保持するのに好都合な条件をもっていたためと考えられる。

V. 熱水性金銀鉱脈鉱床におけるゲルマニウムの分布

数少ないゲルマニウムを主成分とする鉱物の中、Argyrodite Ag_3GeS_6 および Canfieldite $\text{Ag}_3(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}^9$ の 2 つは銀鉱物である。Argyrodite は、1886 年、Winkler によつて Freiberg の Himmelsfürst 銀鉱山よりみいだされ、ゲルマニウム発見の端緒となつた。Canfieldite は 1894 年、Penfield によつて、ボリビアの Colquechaque 銀、錫鉱山より発見され、Argyrodite のゲルマニウムの一部を錫で置換したものであり両鉱物は連続固溶体をつくる。このように、銀鉱床において、ゲルマニウムがしばしば銀鉱物として存在することは、早くから知られていたが、その産出の稀少なためと、銀鉱物が一般にきわめて微細な多種類の鉱物と共生しているため、これら鉱物の同定はきわめて困難な場合が多い^{(17) (18) (30) (33) (35) (45) (52) (58) (59) (64) (67) (69) (84) (85) (87) (103) (104)}。

ゲルマニウム研究委員会によつて編められた、本邦の熱水性金銀鉱脈鉱床のゲルマニウムに関する研究は主として、渡辺武男・今井秀喜・三宅輝海・立見辰雄ら³⁰⁾によつて行なわれているが、その概要は次のとおりである。

北海道沼ノ上鉱山：部分的にゲルマニウムの高品位部が存在し、ゲルマニウム 0.1%、金 20～100 g/t、銀 1 kg/t に達するものが発見された。その中に、Argyrodite 類似の鉱物を見かけたが、未確認に終わっている。

北海道 鴻ノ舞鉱山：5 号坑の金銀鉱物を含む粘土脈に、ゲルマニウム 1000 分代 (0.1%) の部分がみいだされた。その中に、Germanite 類似の鉱物を見かけたが未確認。

鹿児島県串木野鉱山：金銀の高品位部に、まれにゲルマニウム 0.1% に達する試料がみられるが、一般には低含量であり、その分布も不規則であるとされる。同鉱山の金鉱石、金 6 ppm は、ゲルマニウム 2 ppm 程度を含有している。高品位部に Germanite らしき鉱物を見かけたが未確認に終わっている。

以上のように、本邦の熱水性金銀鉱脈に伴うゲルマニウムは、

1. 金銀の高品位部に、ゲルマニウムの著しい濃縮をみている場合がしばしばみいだされているが、そのような場合はきわめて少ない。鉱体におけるゲルマニウムの分布は一般に不規則で、鉱床全体で考えると、ゲルマニウムの存在量は低い。
2. ゲルマニウムは、Argyrodite か、あるいは Germanite の形で存在しているものと推定されるが、これら鉱物の確認をみていない。

筆者が、静岡県清越鉱山、および宮城県気仙沼地区の熱水性金銀鉱脈鉱床について、ゲルマニウムの存否をしらべた結果について述べる。

V. 1 研究対象とした熱水性金銀鉱脈鉱床について

静岡県清越鉱山および宮城県気仙沼地区の 37 鉱床。取扱い試料は、清越鉱山の銀グロ試料 34 個、気仙沼地区の諸鉱床に伴う黄鉄鉱・黄銅鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱・硫砒鉄鉱・磁硫鉄鉱等、250 個。したがって取扱い鉱床総数は 38、試料総数は 284 個である。定量結果は第 14 表に示した。

静岡県清越鉱山は、本州中部を横断する大地溝帯に沿って存在する伊豆金銀鉱床帯に属している。湯ヶ島統中に存在する、浅熱水性の含金銀石英脈を主体とし、銀富鉱部は、いわゆる、銀グロバンドを形成している。銀グロ部は、金 40~100 g/t、銀 1,000~1,500 g/t に達し、自然金・自然銀・輝銀鉱・ポリベース鉱・脆銀鉱・方鉛鉱・閃亜鉛鉱・黄鉄鉱・黄銅鉱等のきわめて微細な鉱物の集合体からなっている。

気仙沼地区には²⁷⁾、花崗岩体を中心として、二疊紀・三疊紀・ユラ紀の水成岩および石英モンゾニ岩中に数多くの中温性金銀鉱脈鉱床が帯動的に分布している。花崗岩を中心として、これらの鉱床は

- 1 Cu—Ni—Co—As—U 帯
- 2 Cu—Zn—Pb—As—W 帯
- 3 Au—Ag—As—Bi—Te 帯

の 3 つの帯に分たれる。生成温度の順は、1, 2, 3, の順に低くなる。取扱い鉱床の成分別分類および鉱床名は次のとおりである。

石英—Au—Ag 鉱床) 愛宕鉱山浜横沢坑

金成沢・新月・東楽・津谷・打越・萩倉・馬場山・赤牛・日鉱松岩・岩尻・御嶽・旭・日出坑・岩倉・宮城王・大神宮・津谷川・清水・愛宕山下露頭・松崎

石英—Au—Ag—Te 鉱床) 大谷

石英—Au—Ag—W 鉱床) 鹿折

Cu—Po 鉱床) 矢越・松倉・大田山・赤金山・徳仙丈・御殿

Cu—W—Po—As—U 鉱床) 松岩・墓地跡旧坑・松岩A坑・大盛・金取・金取B坑

Cu—Mo—Ni—Co 鉱床) 千代ヶ原・羽田

V. 2 ゲルマニウムの分布

清越鉱山の銀グロ部、34 試料中、16 試料に 5~10 ppm のゲルマニウムを検出している。銀の濃縮部、銀グロに、特にゲルマニウムの濃縮した試料は見当らなかつた。ゲルマニウムの検出された場合もその含量はあまり高くはない。したがって、他の浅熱水性金銀鉱脈の場合と同様に、一般的には、ゲルマニウムは銀の濃縮部においても、特例的な場合を除いて低含量であるといえよう。また、ゲルマニウム含量と、他の微量成分との間には、なんらの規則性を発見することはできなかつた。

気仙沼地区、37 鉱床の、黄鉄鉱・黄銅鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱・硫砒鉄鉱・磁硫鉄鉱等の 250 試料中、ゲルマニウムは全試料中に全く検出されなかつた。したがって、これらの中熱水性金銀鉱脈において、ゲルマニウムは銀鉱物として固定される確率は非常に低いといえよう。

以上のように、筆者の考察した熱水性金銀鉱脈鉱床におけるゲルマニウムは、一般的に低含量であることを例示するに止める。

VI. 接触交代鉱床におけるゲルマニウムの分布

Goldschmidt, Peters (1933)^{21), 23)} および Fleischer (1955)²⁶⁾ の総括によれば、多くの研究者の一致した結論として、接触交代鉱床のような高温交代鉱床の閃亜鉛鉱は、低温生成のものに較べ、一般にゲルマニウ

ム含量が低いとされる。また、黄銅鉱・方鉛鉱・黄鉄鉱等に関しても特にゲルマニウムの濃縮のみいだされた例は少ない。

本邦最大の鉛亜鉛接触交代鉱床、神岡鉱山の閃亜鉛鉱中には、ゲルマニウムはほとんど存在せず⁸⁰⁾、また、尾平・土呂久鉱山においても、閃亜鉛鉱中のゲルマニウム含量は10 ppm 以下と報告されている^{80) 56)}。このように、接触交代鉱床に産出する硫化鉱物は一般にゲルマニウム含量が低い傾向を示しているが、例外的な場合として、尾平・土呂久・萱野鉱山地区の白鉄鉱があげられる。これらの諸鉱山の晩期生成の白鉄鉱中に、著しいゲルマニウムの濃縮をみていることは、木下亀城ら⁵⁴⁾によつてみいだされ、その後、これらの鉱山は、木下亀城・牟田邦彦・宮久三千年・湊秀雄・村岡久志・渡辺武夫・三宅輝海らによつて詳細に研究された^{82) 55)}。白鉄鉱中のゲルマニウム含量は40～214 ppm (尾平鉱山、三宅)⁸⁰⁾程度とされる。このような白鉄鉱中へのゲルマニウムの濃縮は非常に特殊な例であり、海外においてもこのような傾向を指摘した報告例はない。

接触交代鉱床のスカルン鉱物に、ゲルマニウムの存在することは、多くの定量例によつて知られている。南英一(1948)^{80) 60)}は長野県竜王鉱山の珪灰鉄鉱にゲルマニウムの濃縮をみていることをみだし、木下亀城(1956)^{80) 54) 55)}は尾平鉱山の珪灰鉄鉱に、87～118 ppm のゲルマニウムの存在を報告している。ゲルマニウム研究委員会で編めた鉱物試料の定量例によると、湊・村岡・斎藤らによつて、竜王鉱山・神岡鉱山・長登鉱山・蔵日喜鉱山・喜多平鉱山の珪灰鉄鉱、6 試料中、5 試料にゲルマニウムの検出をみている⁸⁰⁾。また、南英一は神岡鉱山の灰鉄輝石(分析例、1 試料)にも、ゲルマニウムの存在を報告している⁸⁰⁾。

以上のデータから明らかなように、本邦の接触交代鉱床に関するゲルマニウムの研究は、尾平・土呂久鉱山のような特殊な鉱床のみについて行なわれ、その他の通常の接触交代鉱床に関してはほとんど取扱われていない。また、特に、スカルン鉱物に関するデータは、特殊な一部のスカルン鉱物に限られ、通常のスカルン鉱物中のゲルマニウムの分布、ならびに生成順序との関係については全く研究されていない。

筆者は、本邦の接触交代鉱床、37 鉱床、791 試料の定量結果をもととして、接触交代鉱床におけるゲルマニウムの分布状態を考察した。接触交代鉱床において、ゲルマニウムは、硫化鉱物とスカルン鉱物の双方に存在する可能性をもつ。これら鉱物間のゲルマニウムの分布の関係、特にスカルン鉱物の場合には生成順序との関係について考察を加えた。

VI. 1 研究対象とした接触交代鉱床について

取扱つた鉱床は次の37 鉱床である。このうち、山形県大堀鉱山は、通常の接触交代鉱床とやや生成の条件を異にするが、分類上、接触交代鉱床に準ずる場合として、本項の区分に入れた。各県別の鉱床名は次のとおりである。

- 山口県) 桜郷・大山・喜多平・長登・大田・大和・玖珂
- 広島県) 平子・西城・七福・大滝・八木・毛木・久地
- 島根県) 新山・折居・中川益田・平原・都茂
- 岡山県) 津田・三原
- 岐阜県) 神岡・金華・恵比須・洞戸空助・洞戸杉原・矢坪・観音洞旧坑・矢坪牧原
- 福井県) 中竜
- 長野県) 竜王第二・大日向
- 埼玉県) 秩父
- 新潟県) 飯豊
- 岩手県) 赤金
- 宮崎県) 土呂久

接触交代鉱床に準ずる鉱床、

- 山形県) 大堀

以上、取扱い鉱床総数、37、試料総数は791 個である。

中国地方の諸鉱床は、いずれも、古生層ないしは中生層の石灰岩質岩石に、主として中生代末期の花崗岩類ならびに、石英斑岩等の火成岩が侵入し、双方の接触部およびその周辺に生成した接触交代鉱床である。

第8表 接触交代鉱床におけるスカルン鉱物と硫化鉱物の平均ゲルマニウム含量
 Mean contents of germanium in skarn and sulfide minerals from
 contact-metasomatic ore deposits

鉱山 Mines	平均 Mean Ge (ppm)		試料数 Number of samples	
	スカルン鉱物 Skarns	硫化鉱物 Sulfides	スカルン鉱物 Skarns	硫化鉱物 Sulfides
竜王第二 Ryuō, No. 2	18.9	—	58	27
大日向 Ohinata	8.5	3	2	1
平子, 西城地区 Hirako area	34.2	6.3	16	45
平原 Hirabara	14.4	5.2	16	6
都茂 Tsumo	7.2	—	6	22
新山, 折居 Niiyama, Orii	7.	—	4	2
洞戸地区 Horado area	6.	—	17	34
中竜 Nakatatsu	3.2	—	5	11
神岡 Kamioka	10.3	—	27	20
秩父 Chichibu	14.8	—	16	112
長登 Naganobori	11.	3.3	14	3
大和 Yamato	3.6	—	10	12
喜多平 Kitabira	—	—	9	4
桜郷 Sakuragō	6.5	7.7	22	15
大山 Oyama	—	4.1	11	8
中川益 Nakagawamasuda	—	—	5	5
八木, 毛木, 久地 Yagi, Kegi, Kuji	—	—	2	10
大堀 Ohori	7.5	—	2	54

—: under the detect limit 3 ppm

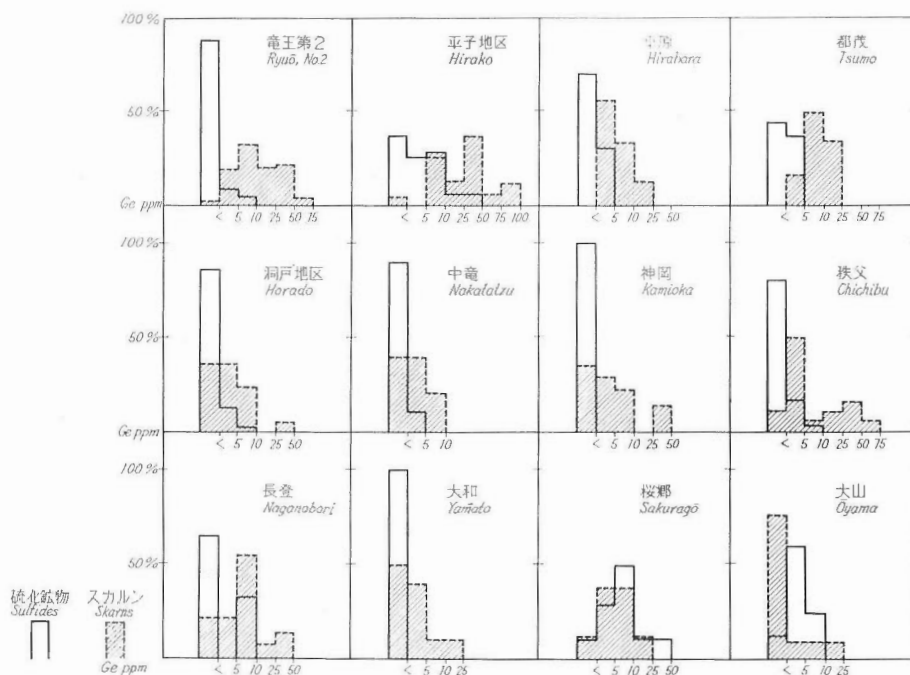
岐阜県洞戸地区の金華・恵比須・洞戸空助・洞戸杉原・矢坪・観音洞旧坑等の諸鉱床は、古生層の石灰岩・粘板岩等の石灰岩質岩石へ中生代の石英斑岩の侵入によって生成した一連の接触交代鉱床である。

神岡鉱山は、飛騨片麻岩中の石灰岩を交代して生成しており、中生代末期の侵入花崗斑岩が成因的關係を有していると考えられている。中竜鉱山は、古生層ないしは中生層の石灰岩質岩石と、中生代末期の石英斑岩の活動によって生成し、東北外帯に存在する赤金鉱山は、二疊紀の石灰岩と、中生代中期の矽岩・花崗閃緑岩の接触帯に存在している。以上のように、本邦の接触交代鉱床の大部分は、中生代に、主として酸性岩岩石の侵入によって生成しているが、次のように、第三期に生成したと考えられるものもある。東北日本内帯の飯豊鉱山は、古生層に、古第三紀の花崗岩および、新第三紀の石英粗面岩の作用によって生成したと考えられ、秩父・竜王第二・大日向の諸鉱床は、関東地方、埼玉県より長野県へ跨る古生層および中生層と、これを貫く、第三期の石英閃緑岩、石英斑岩との接触部に存在している。また、尾平・土呂久鉱山は、西南日本外帯に存在し、鉱床は、石灰岩質の古生層に、中新世の花崗岩の侵入によって、接触部の周辺に胚胎されている。ゲルマニウムの定量結果は第15表に示した。

VI. 2 ゲルマニウムの分布

VI. 2. 1 スカルン鉱物と硫化鉱物間におけるゲルマニウムの分配について

ゲルマニウムは、閃亜鉛鉱のような硫化鉱物に濃縮がみられるが、一方、広く珪酸塩鉱物にもみいだされ



第14図 接触交代鉱床におけるゲルマニウムのスカルン鉱物と硫化鉱物における分布
Histograms of germanium in sulfides and skarns
from contact-metasomatic ore deposits

ている。このように、ゲルマニウムは硫化鉱物とスカルン鉱物の双方に入りうる可能性がある。接触交代鉱床においてこの2つの鉱物系において、ゲルマニウムがどのように配分されているかを考察してみよう。第8表に、取扱い主要接触交代鉱床のスカルン鉱物および硫化鉱物の平均ゲルマニウム含量を示した。第14図に、主要取扱い鉱山のスカルン鉱物および硫化鉱物のゲルマニウム頻度分布図を示す。第15表、第14図から明らかなように、一般に、接触交代鉱床において、ゲルマニウムはスカルン鉱物中に濃縮し、硫化鉱物は低含量である。都茂鉱山の選鉱産物を考察すると、ゲルマニウムは、スカルン鉱物を含む元鉱と、スカルン鉱物からなる尾鉱に多く、硫化鉱物精鉱に少ない。この事実は、接触交代鉱床におけるゲルマニウムの存在傾向をよく現わしている。

ただし、取扱い37鉱床のうち、若干の例外が認められた。桜郷・大山の2鉱床は、スカルン鉱物に、特にゲルマニウムの濃縮する傾向は微弱である。桜郷鉱山は、スカルン鉱物と硫化鉱物における平均ゲルマニウム含量にほとんど差がなく、また頻度分布図も類似している。大山鉱山、新坑は粘板岩と石灰岩の境界部に、約1メートルの柘榴石スカルン層が存在し、スカルン鉱物中に細粒の斑銅鉱が含まれている。この場合に、ゲルマニウムは、ほとんど後期生成の斑銅鉱に含まれており、(斑銅鉱、平均4 ppm) 柘榴石中にはみいだされない。しかし同鉱床において、石英斑岩との接触部に存在する灰鉄輝石には10 ppmのゲルマニウムがみいだされており、これらの結果は、気成期から熱水期にわたる交代鉱床生成過程における反応の不均一性を示しているものと考えられる。

このような、若干の例外を除いて、大部分の鉱床において、ゲルマニウム含量は、スカルン鉱物側に高く硫化鉱物側は著しい低含量を示す。このことは、これらの接触交代鉱床において、ゲルマニウムの挙動を支配する生成の物理化学的条件にある共通性の存在を暗示している。

大堀鉱山のように、通常の接触交代鉱床とやや生成条件の異なる場合にも、ゲルマニウムは前期生成の緑簾石のような、スカルン鉱物により多くみいだされ、僅かに遅れて生成した閃亜鉛鉱・黄銅鉱等の硫化鉱物には低含量である。大堀鉱山の閃亜鉛鉱・黄銅鉱等には、通常の接触交代鉱床の硫化鉱物にみられる高温型の組織は見当らず、接触交代鉱床類似の鉱床であるが、通常の接触交代鉱床より低温生成のものと考えられる。

したがって大畑鉱山は、鉱床生成の初期に、一時的に高温時が存在したとしても、鉱床生成の大部分は低温の条件下で生成したものと考えられる。この場合、ゲルマニウムは、熱水期の珪酸塩鉱物中に優先的に含まれている。大畑鉱山のほか、熱水期の珪酸塩鉱物にゲルマニウムの存在する例として、西城鉱山のヒゼンゲライト (30 ppm) があげられる。このように、ゲルマニウムは、熱水期の珪酸塩鉱物にも濃縮する可能性を有している。

次に、ゲルマニウムが、接触交代鉱床において、スカルン鉱物に濃縮し、硫化鉱物に少ない理由について考察してみよう。Nesterenko, Studenikova, Savinova (1958)⁷⁰⁾の Armenia, Tyrny-Auz のスカルン帯中の微量元素の研究によると、スカルン帯中に、マグマより供給されたと考えられる元素として、 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} をあげている。この場合に、 Ge^{4+} , Sn^{4+} は、スカルン鉱物にマグマから供給された典型的な微量元素としてあげており、これらの元素は、 Si^{4+} を isomorphous に置換して存在しているとしている。Ringwood⁸⁹⁾ は、マグマ中の微量元素の分離濃縮に、ガス相の役割の大きいことを示唆し、Ferner²⁴⁾ は高温鉱床において、錫・モリブデン・タングステン等の比較的高いハロゲン化物の蒸気圧をもつ諸元素の気成期における分離濃縮の過程について、ガス泡による蒸溜の機構を提案している。Turner, Verhoogen¹⁰³⁾ はヴェスヴィイ石に多量の錫をみだし、同鉱物中に弗素の存在することから、ハロゲン化物として選ばれたものと想定している。銅鉛亜鉛のような通常の親銅元素は、上のような機構で濃縮することはなく、気成期の条件では存在しにくい。

接触交代鉱床において、ゲルマニウムの大部分がスカルン鉱物側に存在しているところから、ゲルマニウムは、気成期の条件において、その比較的高いハロゲン化物の蒸気圧のために、他の通常の親銅元素群と分離し、錫等の元素と一緒に、スカルン形成の供給物質系内に存在していたものと考えられる。ゲルマニウムはスカルン鉱物の生成過程において、その主成分である Si^{4+} と、荷電数およびイオン化電位の類似のため容易に diadochically にとりこまれたものと考えられる。そのため後期に、主として熱水期に生成する硫化鉱物中にはゲルマニウム含量は著しく低くなる。接触交代鉱床の場合、鉱床の生成は高温で行なわれるため、ハロゲン化物の蒸気圧の異なる元素群の分離は比較的充分に行なわれているものと考えられる。IV. で述べた鉱脈鉱床において、ゲルマニウムのようなハロゲン化物の蒸気圧の高い元素が、分別逸散する可能性が多いのに対して、接触交代鉱床の場合には、スカルン鉱物中に固定濃縮される。

スカルン鉱物中のゲルマニウム含量は、V. 3. 2 で述べるように、取扱い 241 試料の平均、10.8 ppm 最大含量は 100 ppm であった。その大部分が ≈ 50 ppm (全体の 97%) の範囲内にある。大西 (1956)⁷⁶⁾ の研究によつて、本邦の火成岩中のゲルマニウム含量は、岩質と関係なく、 1.5 ± 0.5 ppm の範囲内にあり、ほぼ一定であることが示されている。したがって、ゲルマニウムに関しては、貫入岩体の相違による条件の差は考える必要がない。スカルン鉱物中のゲルマニウム含量が、多くの鉱山においてほぼ一定の範囲に入るのには、気成期の条件において、気相中のゲルマニウム濃度が、ほぼ一定の範囲内にあるためと推定される。

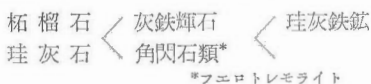
VI. 2. 2 スカルン鉱物中におけるゲルマニウムの分布について

VI. 2. 1 において、スカルン鉱物と硫化鉱物間におけるゲルマニウムの存在状況を考察した。この場合にスカルン諸鉱物ならびに硫化諸鉱物は一括して取扱い、個々の鉱物については言及しなかつた。ここでは個々のスカルン鉱物間におけるゲルマニウム含量と生成順序の関係、また、他の微量元素との関係について考察する。

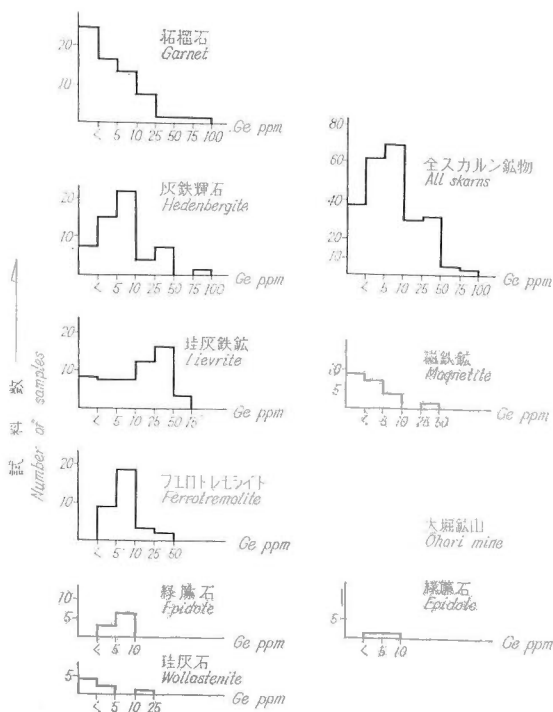
VI. 2.2.1 スカルン鉱物中におけるゲルマニウム含量の統計的取扱い

取扱いスカルン鉱物試料、241 個について、個々の鉱山と無関係に、各スカルン鉱物中のゲルマニウム含量を統計的に比較してみた。第 15 図に、各スカルン鉱物のゲルマニウム頻度分布図を示した。スカルン鉱物全体で、ゲルマニウムが 50 ppm を超えるものは 3% に過ぎず、3 ~ 50 ppm の範囲内にある試料が、78%、検出限度以下の試料が 19% であった。

各鉱物別のゲルマニウム含量の順序は、ほぼ次のようになっている。



スカルン諸鉱物の中、珪灰石・柘榴石・灰鉄輝石は比較的早期に生成する傾向を有し、フエロトレモライト・珪



第15図 接触交代鉱床におけるスカルン鉱物中のゲルマニウム濃度分布図

Histograms of germanium in skarn minerals from contact-metasomatic ore deposit

灰鉄鉱のような鉄含量の多いスカルン鉱物は比較的後期に生成する傾向がある。ゲルマニウム含量は、柘榴石・珪灰石のように、比較的早期に生成する傾向のあるスカルン鉱物に少なく、後期生成の珪灰鉄鉱に多い傾向が認められる。灰鉄輝石および、フェロトレモライトは、それらの中間に位している。以上の関係は個々の鉱山に無関係に、全体の試料を集計した結果みいだされた傾向であるが、次に述べるように個々の鉱山の場合にも、スカルン鉱物間におけるゲルマニウム含量はほぼ上のような関係にある。特に後期生成の珪灰鉄鉱にゲルマニウムの濃縮する傾向は一般に顕著に認められる。

VI. 2.2.2 スカルン鉱物の生成順序とゲルマニウム含量の関係

次に、個々の鉱山について、ゲルマニウム含量と、スカルン諸鉱物の生成順序の関係を考察してみよう。

1. 長登鉱山

長登鉱山、伊森鉱床における第16-a図に示した石灰岩中のスカルン脈は、一連の鉱化の過程を示している。まず最初に、柘榴石を主体とするスカルン脈が生成し、次いで柘榴石脈中に珪灰鉄鉱が生成している。最後に、柘榴石スカルン脈と、石灰岩の境界部に、黄銅鉱および黄鉄鉱の硫化鉱物が生成している。ゲルマニウムの各部分における含量は、第16-a図に表示したように、柘榴石に3~7 ppm、珪灰鉄鉱40 ppm、硫化鉱物10 ppmであり、ゲルマニウムは、珪灰鉄鉱に最も多く存在している。

同鉱山、東鉱体においてみいだされた、同様な石灰岩中のスカルン脈(第16-b図)は、柘榴石スカルン帯中に、後期生成の石灰岩にかこまれて、珪灰鉄鉱および柘榴石が生成している。これらの、後期石灰岩中の珪灰鉄鉱および柘榴石は周囲の柘榴石スカルン脈より明らかに後期生成のものである。珪灰鉄鉱と、共生している柘榴石はほぼ同時期に生成したものであろう。この場合、ゲルマニウムは珪灰鉄鉱に20 ppm、柘榴石に10 ppmがみいだされ、これらの含量は、いずれも当鉱山の柘榴石の平均ゲルマニウム含量(3.8 ppm)より高い。この場合も珪灰鉄鉱に濃縮の傾向が認められる。長登鉱山のスカルン諸鉱物中の平均ゲルマニウム含量は次のとおりである。

	柘榴石<灰鉄輝石<珪灰鉄鉱		
Ge 平均 ppm	3.8	7.7	20
試料数	6	4	3

スカルン鉱物の一般的生成順序は次のとおりである。

灰鉄輝石, 柘榴石, 珪灰鉄鉱 (硫化鉱物)

—————→ 後期

2. 平原鉱山

平原鉱山は、スカルン鉱物と硫化鉱物の累帯的に配置する小規模な接触交代鉱床である。第17図に、当鉱山の諸鉱物のゲルマニウム頻度分布図を示した。スカルン鉱物の平均ゲルマニウム含量は次のとおりである。

	柘榴石,	灰鉄輝石<珪灰鉄鉱	
Ge 平均 ppm	13.5	8.7	19
試料数	2	6	8

スカルン鉱物の生成順序は

灰鉄輝石, 珪灰鉄鉱, (硫化鉱物)

柘榴石 —————→ 後期

ゲルマニウムは、後期生成スカルンの珪灰鉄鉱に最も多く存在している。

3. 竜王第二鉱山⁷⁾

竜王第二鉱山の主要スカルン鉱物は、フェロトレモライト、および珪灰鉄鉱であり、柘榴石は接触部の近くに僅かしか存在しない。第17図に、当鉱山のスカルン鉱物および硫化鉱物のゲルマニウム頻度分布図を

第9表 竜王第二鉱山産、フェロトレモライト・珪灰鉄鉱の主成分
Chemical composition of ferrotremolite and lievrite
from Ryuō, No. 2 mine

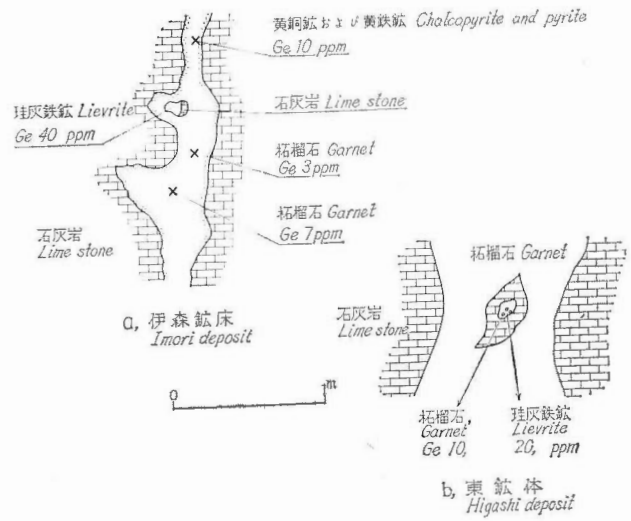
	フェロトレモライト Ferrotremolite	珪 灰 鉄 鉱 Lievrite
SiO ₂	45.50	29.08
FeO	28.75	30.28
Fe ₂ O ₃	4.58	19.57
Al ₂ O ₃	2.02	—
CaO	11.76	13.65
MgO	2.84	.46
MnO	1.12	2.55
TiO ₂	.58	.77
Na ₂ O	.55	.30
K ₂ O	.36	.21
H ₂ O+	1.54	2.17
H ₂ O-	.22	.28
総 計 Total	99.82	99.32

Analyst: A. Ando

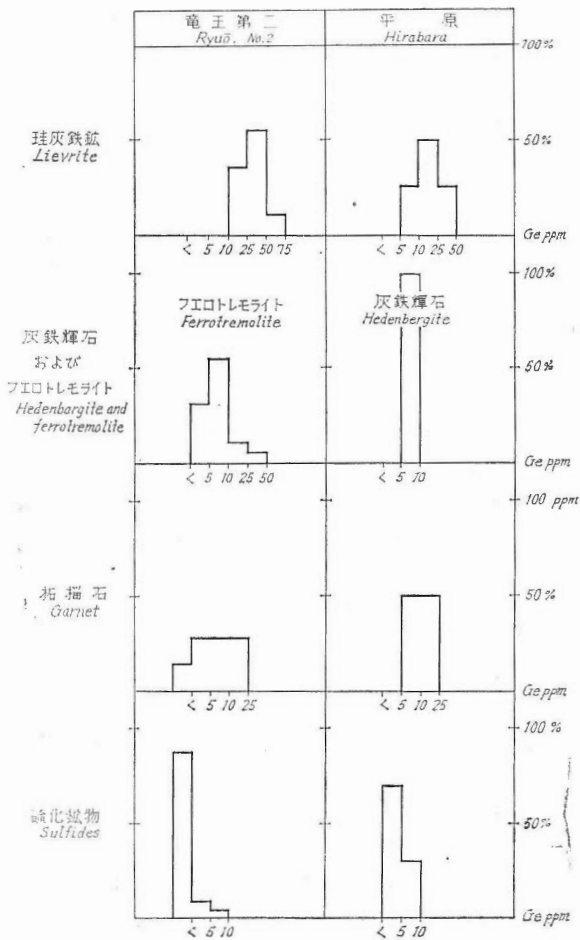
示した。ゲルマニウムの、スカルン鉱物における平均含量および、生成順序は次のとおりである。

	柘榴石<フェロトレモライト<珪灰鉄鉱		
Ge 平均 ppm	7.7	10.8	35.3
試料数	7	31	20

スカルン鉱物の生成順序



第16図 長登鉱山におけるスカン鉱物と硫化鉱物中のゲルマニウム含量
Germanium contents in some sulfide and skarn minerals at Naganobori mine



第17図 スカン鉱物および硫化鉱物中におけるゲルマニウムの分布
Histograms of germanium in some skarn and sulfide minerals from Ryuō No. 2 and Hirabara mine

柘榴石, フェロトレモライト, 珪灰鉄鉱
 → 後期

珪灰鉄鉱は、前期生成のフェロトレモライトを交代し、スカルン鉱物の後期に生成している。この場合も、ゲルマニウムは、後期生成の珪灰鉄鉱に濃縮の傾向が顕著である。当鉱山の褐鉄鉱中のゲルマニウム含量は平均 14.3 ppm, 最高 50 ppm と比較的高い。この理由は、これらの褐鉄鉱が、珪灰鉄鉱・フェロトレモライトのように、ゲルマニウム含量の高いスカルン鉱物から二次的に生成したためである。硫化鉱物（磁硫鉄鉱および黄鉄鉱）のゲルマニウム含量は低く、平均含量は検出限度以下である。

4. 神岡鉱山

柘榴石における主要スカルン鉱物は、灰鉄輝石および緑簾石であり、柘榴石・珪灰鉄鉱の存在は僅かである。スカルン鉱物中のゲルマニウム平均含量は次のとおりである。

	柘榴石	灰鉄輝石	緑簾石	珪灰鉄鉱
平均 Ge ppm	4.6	6.2	7.3	44
試料数	5	15	4	3

スカルン鉱物におけるゲルマニウム含量の順序は

柘榴石 < 灰鉄輝石 < 珪灰鉄鉱
 緑簾石 <

と、ゲルマニウムは後期生成の珪灰鉄鉱に著しく多い。

以上の諸例で明らかなように、スカルン鉱物の中でも、ゲルマニウムは後期生成の珪灰鉄鉱に濃縮する傾向のあることは明らかである。灰鉄輝石は、一般に珪灰鉄鉱に次いで、ゲルマニウム含量が高く、かつ検出頻度も高い。フェロトレモライトは、竜王第二鉱山においてのみ取扱ったが、ゲルマニウムの頻度分布図は灰鉄輝石の場合によく似ている。柘榴石は、大部分の鉱山において、灰鉄輝石より低含量である。ただし、平子鉱山のように、柘榴石と灰鉄輝石に、ほぼ同程度存在している場合もある。

	平子鉱山	柘榴石	灰鉄輝石
平均 Ge ppm		38.0	37.8
試料数		5	9

Nesterenko, Studenikova, Savinova⁷⁰⁾ は、Armenia, Tyrny-Auz のスカルン帯において、スカルン鉱物中の平均ゲルマニウム含量を次のように変えている。

	輝石類	柘榴石	珪灰石	ヴェスヴ石
Ge 平均 ppm	10	40	*	10

ゲルマニウムは著しく柘榴石に多い結果を得ている。筆者が、本邦の 37 鉱床についてしらべた結果では、スカルン鉱物の中、珪灰石とともに柘榴石はゲルマニウム含量の低い方に属し、特に他のスカルン鉱物に比べ、ゲルマニウムの濃縮する例は平子鉱山以外には見当らなかつた。

硫化鉱物と、スカルン鉱物のゲルマニウム含量に差のない桜郷鉱山の場合、スカルン鉱物中のゲルマニウム含量は次のように、あまり明瞭な規則性は認められない。

	桜郷鉱山	柘榴石	灰鉄輝石	緑簾石	珪灰鉄鉱
平均 Ge ppm		7	5	9	4

この事実は、同鉱山の各種鉱物間において、微量成分の分別作用が充分行なわれていないことを示している。

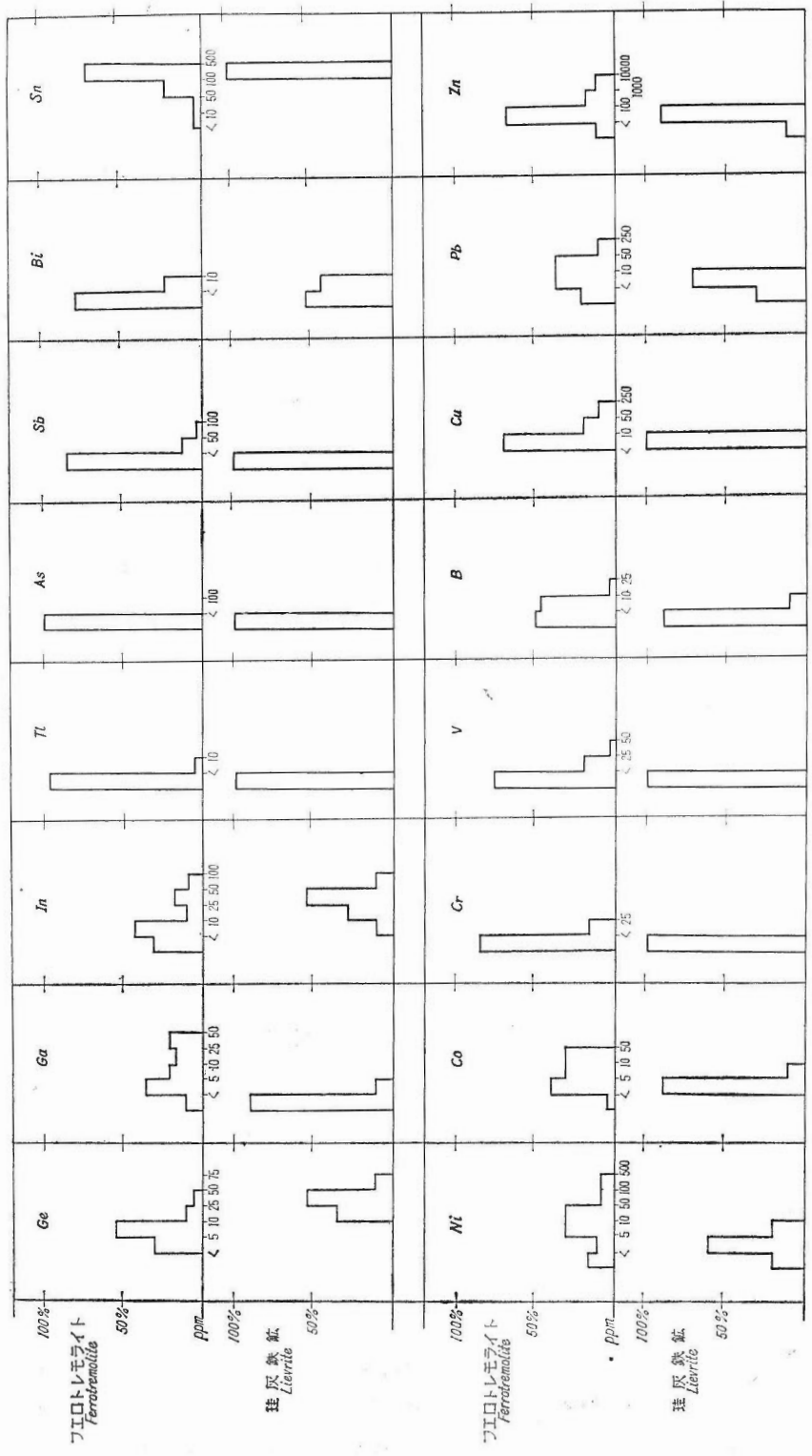
以上、個々の鉱床について考察した結果、多くの場合に於てはまるスカルン鉱物におけるゲルマニウム含量の順序は

柘榴石 < 灰鉄輝石 < 珪灰鉄鉱
 珪灰石 < フェロトレモライト <

この結果は、VI. 2. 2. 1 において、取扱い試料全体について、統計的に取扱った結果とよく一致している。

VI. 2. 2. 3 スカルン鉱物中のゲルマニウムと他の微量成分の関係

スカルン鉱物中のゲルマニウムと、その他の微量成分の関係を、特に、珪灰鉄鉱スカルンの多量に存在する。竜王第二鉱山において考察することにする⁷¹⁾。VI. 2. 2. 2 で述べたように竜王第二鉱山の主要スカルン



第 18 図 竜王第二鉱山におけるフェロトロモライトおよび柱閃鉄鉱中の微量成分
 Histograms of minor elements in ferrotremolite and lievrite from Ryuō, No. 2 mine

鉱物は、フェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱である。フェロトレモライト, 31 試料, 珪灰鉄鉱 11 試料 (ゲルマニウムに関しては 19 試料) についての微量成分の頻度分布図を第 18 図に示す。

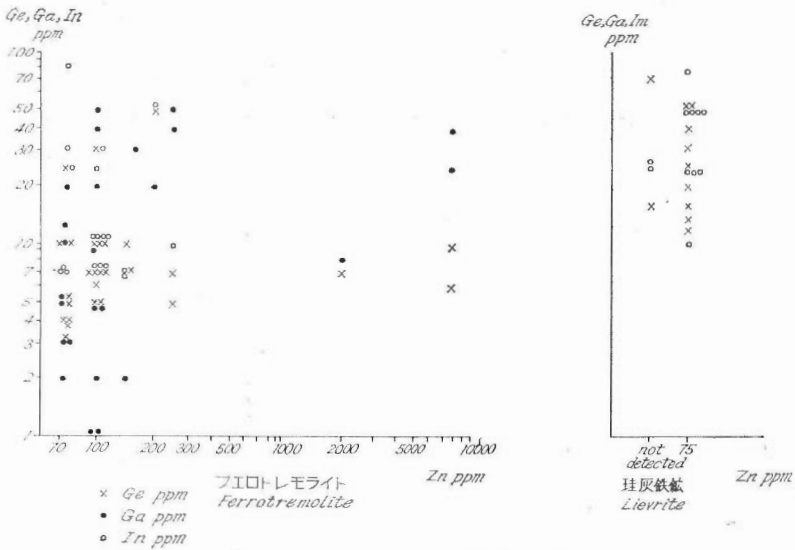
フェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱の主成分の定量結果は第 9 表のとおりである。双方の主成分および微量成分を比較してみると、珪灰鉄鉱はフェロトレモライトより、 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ge^{4+} , In^{3+} , Bi 等の含量が高く、 Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Ga^{3+} , Tl , Sb , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr , V , B , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 等の含量が低い。スカルン鉱物中の微量成分は、岩漿から放散された物質が、母岩と反応して、スカルン鉱物を生成する場合、岩漿から供給された成分と、交代された母岩中に存在していた成分の双方が、スカルン生成の過程において再配分をうけている。

珪灰鉄鉱中の、 Fe , Mn , Ge , In , Bi , Sn 等の成分は、明らかに岩漿から供給されたものである。 Al , Mg , Ti , Ga , Tl , Ni , Co , Cr , V , B 等の元素は交代母岩 (粘板岩 および石灰岩) 中に存在している。これらの元素の中、 Ni , Co , Ga , Tl , B 等の元素は岩漿からも供給される可能性を有している。スカルン生成反応において、これらの微量成分は主として主成分とともに行動し、スカルン鉱物中に配分される。この場合、アルカリ金属のような一部の元素は系から逸散するであろう。

フェロトレモライトと珪灰鉄鉱中の微量成分を比較してみると、フェロトレモライト中の微量成分は、比較的高温の岩漿より放散される可能性のある、 Ni , Co , B 等の元素と、粘板岩中に存在し得る Al , Mg , Ti , Ga , Tl , Ni , Co , Cr , V , B 等の元素の双方が珪灰鉄鉱より高いところから、スカルン生成反応において、前期に生成した可能性がある。これに対して、珪灰鉄鉱中の微量成分は、岩漿から供給されたと考えられる微量成分が主体となっている。生成順序の双方の関係は、野外および検鏡の結果とよく一致している。

フェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱中の、ゲルマニウム・ガリウム・インジウム含量を比較してみると、ゲルマニウム・インジウム含量は珪灰鉄鉱に高く、一方、ガリウム含量は珪灰鉄鉱に著しく低い。これらの諸元素は硫化鉱物、特に閃亜鉛鉱に通常含有される微量成分である。したがって、スカルン鉱物中の硫化鉱物の存在の有無は重要な意味をもつてくる。そこで、筆者は、ゲルマニウム・ガリウム・インジウムの関係を考察する前に、これら諸元素のスカルン鉱物における存在状態を次のように検討してみた。

1) スカルン鉱物中の、銅・鉛・亜鉛含量を定量し、それらの定量結果と、ゲルマニウム・ガリウム・インジウムとの関係をしらべた。フェロトレモライト、珪灰鉄鉱中の銅・鉛・亜鉛頻度分布図は第 18 図のとおりで



第 19 図 竜王第二鉱山におけるフェロトレモライト・珪灰鉄鉱中の亜鉛含量と、ゲルマニウム・ガリウムおよびインジウム含量の関係
Relations between Ge, Ga, In and zinc contents in ferrotremolite and lievrite from Ryuō, No. 2 mine

ある。珪灰鉄鉱中の銅・鉛含量は 10 ppm 以内、亜鉛は 75 ppm 以内と比較的低含量である。フェロトレモライト中の銅・鉛・亜鉛含量は幾分高く、銅 250 ppm 以内、鉛 200 ppm 以内、亜鉛はスカルン帯の周縁部で採取した。1,000 ~ 8,000 ppm Zn の 4 個の試料を除いては、他はいずれも 250 ppm 以内である。この中で、特に亜鉛含量と、ゲルマニウム・ガリウム・インジウム含量の関係をしらべると、第 19 図のようになる。特に亜鉛含量と、これらの元素との間には相関はみいだされず、またすべての座標点において、Ge/Zn, Ga/Zn, In/Zn の比が、自然界にみいだされるこれら元素の微量成分としての最高値を遥かに超しており、スカルン鉱物中の亜鉛が、すべて閃亜鉛鉱の形として存在していると仮定しても、その中に微量成分として存在していると考えすることは不可能である。接触交代鉄床の閃亜鉛鉱は、VI. 2.3 で述べるように、一般にゲルマニウム・ガリウム含量が低く、そのほとんどが 10 ppm 以下である。インジウムは比較的的含量が高く、しばしば、0.0 n ~ 0. n % に達することがある。インジウム含量の高い珪灰鉄鉱の場合、(In, 10 ~ 75 ppm), 亜鉛は 75 ppm 以下であり、珪灰鉄鉱中のインジウムは閃亜鉛鉱に伴なっているものとは考え難い。

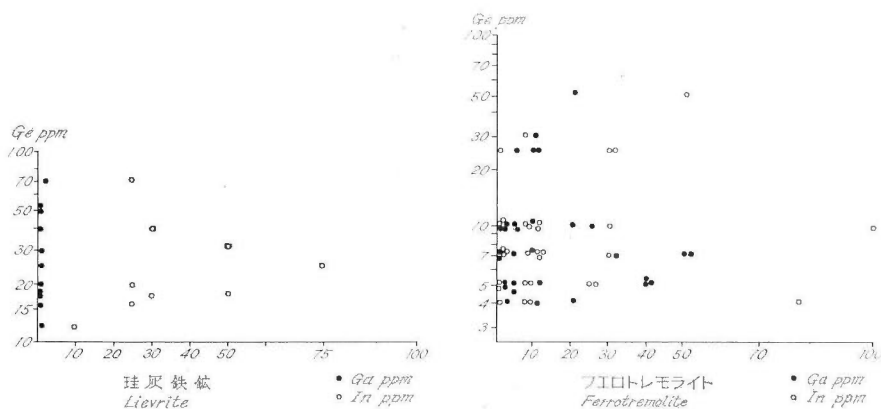
2) スカルン鉱物中の銀含量は、フェロトレモライト、31 試料中、10 試料に、1 ~ 5 ppm が検出されたに過ぎず、珪灰鉄鉱の全試料中に全く検出されなかつた。また、スカルン鉱物の全試料について、砒素は全く検出されず、50 ppm 以下と考えられる。銀および砒素の低含量より、ゲルマニウムが、Argyrodite, あるいは Germanite のようなゲルマニウム鉱物として存在しているとは考え難い。

3) スカルン鉱物の、双眼顕微鏡、および約 20 枚の薄片の観察結果では、ほとんど硫化鉱物の存在が認められなかつた。

以上の結果から、スカルン鉱物中においてゲルマニウム・ガリウム・インジウムは、むしろ、主成分元素を置換して存在していると考えるのが妥当であると考えられる。

ゲルマニウム・ガリウム・インジウムの関係

典型的な分散元素とされているゲルマニウム・ガリウム・インジウムの関係を第 20 図に示す。スカルン鉱物中において、ゲルマニウム含量と、ガリウム含量は相関しない。また、フェロトレモライトにはガリウムが存在するのに、珪灰鉄鉱にはほとんど存在しない。主成分の定量結果、第 9 表および、発光スペクトルの観察によれば、フェロトレモライトは珪灰鉄鉱より、アルミニウム含量が高い。珪酸塩鉱物中において Ga^{3+} は Al^{3+} を置換して存在していることが知られており、この場合も、ガリウムは、アルミニウムと密



第 20 図 竜王第二鉱山における珪灰鉄鉱・フェロトレモライト中のゲルマニウムとガリウムおよびインジウムの関係
Relations between Ga, In and Ge in lievrite and ferrotremolite from Ryuō, No. 2 mine

接に行動をともにしている。珪灰鉄鉱において、ゲルマニウムは、第 19 図のように、インジウムと相関がみられる。インジウムは、ゲルマニウムと同じように、スカルン鉱物の中でも、鉄含量の高い、珪灰鉄鉱のようなスカルン鉱物に濃縮する傾向がみられる。

フェロトレモライトと、珪灰鉄鉱におけるゲルマニウム含量と、 SiO_2 および Fe_2O_3 の関係を考察してみ

ると、ゲルマニウム含量の高い珪灰鉄鉱は、フェロトレモライトより、 SiO_2 含量が低く、 Fe_2O_3 含量は著しく高くなっている。

スカルン鉱物中におけるゲルマニウムの存在状態については VII. 2 において述べる。

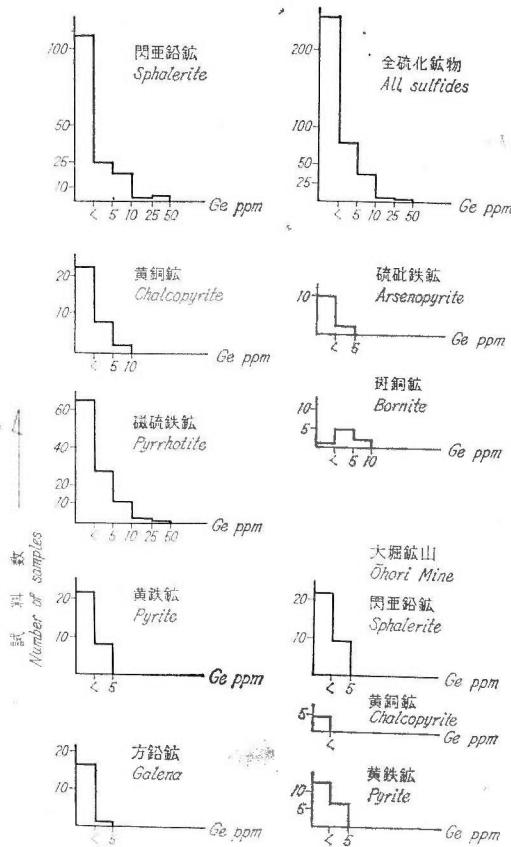
VI. 2. 3 硫化鉱物中におけるゲルマニウムの分布について

第14図、第8表で明らかなように、一般に接触交代鉱床の硫化鉱物はゲルマニウム含量が低く、スカルン鉱物の含量を超えることはほとんどない。黒鉱および黒鉱式鉱床の場合に較べ、著しく低含量である。この事実は、Fleischer の硫化鉱物中の微量成分の総括 (1955)²⁶⁾ の中で述べているように、Goldschmidt, Peters 以来、多くの研究者によつて示された——高温交代鉱床の閃亜鉛鉱は、低温生成の閃亜鉛鉱に比し、ゲルマニウム含量が低い——という事実と一致している。

接触交代鉱床における硫化鉱物中のゲルマニウム頻度分布図を第21図に示した。本邦37鉱床の接触交代および接触交代鉱床類似の鉱床において、すべての硫化鉱物中のゲルマニウム含量は、ほぼ10ppm以内であり、10ppmを超えるものは全体の1%に過ぎない。また、硫化鉱物のうち、特定の硫化鉱物への濃縮の傾向は特に認められない(この場合、白鉄鉱は特殊なので除外した。白鉄鉱については後述する)。

接触交代鉱床の硫化鉱物が、ゲルマニウム含量の低い理由としては、すでにVI. 2. 1で述べたように、ハロゲン化物の蒸気圧の差から、ゲルマニウムが通常の親銅元素群と分離したためであろう。

接触交代鉱床の閃亜鉛鉱、115試料についての、微量成分頻度分布図は、第11図のようになる。黒鉄鉱床に比しゲルマニウム・ガリウム含量が低く、インジウム・錫・ビスマス・ニッケル・コバルト含量が高



第21図 接触交代鉱床における硫化鉱物中のゲルマニウム頻度分布図
Histograms of germanium in sulfide minerals from contact-metasomatic ore deposit

い。接触交代鉱床の閃亜鉛鉱中の微量成分は、ゲルマニウム・ガリウム・タリウム・モリブデン等の比較的ハロゲン化物の蒸気圧の高い諸元素の含量が減少し、高温の生成条件に特長的な、インジウム・錫・ビスマス・ニッケル・コバルト等の濃縮をみている。

接触交代鉱床の硫化鉱物の場合、前述したように、唯一の例外的な場合がある。宮崎県尾平・土呂久・萱野鉱山でみられる最後期生成の白鉄鉱中へのゲルマニウムの濃縮例である。三宅輝海³⁰⁾によると、尾平鉱山の白鉄鉱は、最後期の低熱水期に、最初から白鉄鉱として晶出した粗粒部分に、ゲルマニウムの濃縮をみている。筆者の取扱った他の接触交代鉱床においては、一般に白鉄鉱は産出せず、尾平鉱山に比較的類似している秩父鉱山の場合にも、このような例は認められなかつた⁹⁾。同様な例は海外においても見当らず、きわめて特殊な例といえよう。

土呂久鉱山の白鉄鉱、20試料について、筆者の行なつた微量成分定量結果を第10表に示す。白鉄鉱中の微量成分は、ゲルマニウムのほかにタリウムの濃縮が認められ、その他の微量成分は比較的少ない。

第10表 宮崎県土呂久鉱山の白鉄鉱中の微量成分
Minor elements in marcasite from Toroku mine

(ppm)

No.	Ge	Ga	In	Tl	As	Sb	Bi	Sn	Ag	Pb	Mo	Ni	Co
1	50	—	—	150	50	—	—	7	1	25	—	—	—
2	100	—	—	500	50	—	—	7	1	25	—	—	—
3	100	—	—	500	50	—	—	7	1	8	—	—	—
4	100	—	—	500	75	—	—	25	3	25	—	—	—
5	40	—	—	500	50	—	—	7	1	10	—	—	—
6	100	—	—	500	50	—	—	10	3	7	—	—	—
7	50	—	—	250	50	—	—	7	1	7	—	—	—
8	100	2	—	75	50	—	—	7	3	7	2	—	—
9	80	—	—	500	100	—	5	25	1	25	—	—	—
10	25	—	—	200	50	—	—	10	1	10	—	—	—
11	20	—	—	200	50	—	—	5	1	5	—	—	—
12	50	2	—	50	75	—	—	5	1	7	3	—	—
13	75	2	—	100	75	—	—	10	1	7	2	5	—
14	100	5	—	100	50	—	—	5	5	7	5	—	—
15	25	—	—	200	75	—	—	30	4	25	—	—	—
16	75	—	—	200	—	—	—	7	1	5	—	—	—
17	50	—	—	200	—	—	—	5	1	5	—	—	—
18	20	—	—	100	—	—	—	5	1	5	—	—	—
19	75	—	—	500	50	—	—	7	1	7	—	—	—
20	75	—	—	500	50	—	—	5	1	25	—	—	—

—: under the detect limit

Analyst: A. Ando

Fleischer (1955)²⁰⁾によると、酸性溶液から生成した、ウルツアイト、シャーレンブレンドは一般に閃亜鉛鉱よりゲルマニウム含量が高いことが示されている。この事実は、酸性溶液から生成した硫化鉱物に、ゲルマニウムの濃縮する可能性を暗示している。白鉄鉱は酸性の条件において生成し、共生鉱物および、微量成分のうえからも後期生成のものと考えられる。通常の硫化鉱物は、弱アルカリ性の条件で生成したと考えられており、本邦の硫化金属鉱床においては、ウルツアイト、シャーレンブレンドはほとんど産出しない。

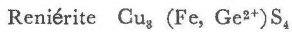
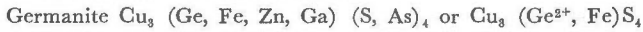
Ⅶ. 硫化鉱物およびスカレン鉱物中におけるゲルマニウムの存在状態

Ⅶ. 1 硫化鉱物

Germanite, Reniérite, Argyrodite 等のゲルマニウム鉱物、およびゲルマニウムの濃縮する硫砒銅鉱・

テナント鉱・閃亜鉛鉱・黄錫鉱・黄銅鉱等の硫化鉱物中において、ゲルマニウム原子は結晶格子中の他の元素位置を置換しているものと考えられている。一方、方鉛鉱・黄鉄鉱のように、ゲルマニウムの存在を許容し難い鉱物もある。

ゲルマニウムは、ガリウム・インジウム・タリウムと同じく、その分散的性質のため、ゲルマニウムを主成分とする鉱物はきわめて少なく、研究史の項で述べたように、初生鉱物3種類、二次鉱物3種類の計6種類にすぎない。初生鉱物は次の3種類である。



したがって、黒鉱鉱床の黒鉱物や、熱水性の金銀鉱床の銀グロ部のように、微細な多種類の鉱物の集合体にゲルマニウムが濃縮している場合、ゲルマニウムが、上記のゲルマニウム鉱物として、微細な形で随伴されるか、あるいは、微量成分として置換を許容する上記の硫砒銅鉱・閃亜鉛鉱等の共存鉱物中に分散して存在しているかのいずれかであろう。

VII. 1. 1 原子価

ゲルマニウムには、 Ge^{2+} と Ge^{4+} の2つの原子価状態が存在し、実験室的には、 Ge^{2+}S 、 Ge^{4+}S_2 の2つの硫化物が知られている。天然のゲルマニウム鉱物中のゲルマニウムの原子価は、Argyrodite の場合は、同鉱物中の Ge を Sn で置換した Canfieldite $\text{Ag}_8(\text{Sn})\text{S}_8$ にいたる系列 $\text{Ag}_8(\text{Ge, Sn})\text{S}_8$ の存在と、その化学式 Ag_8GeS_8 、 $\text{Ag}_8\text{SnGeS}_8$ より容易に+4価と推定される。しかし、Germanite, Reniérite は、その化学式の複雑なため、化学式から、ゲルマニウムの原子価を推定することは困難である。小野らは⁷⁷⁾、 GeS 、 GeS_2 の解離圧をしらべ、 388°C 以上では GeS が比較的安定であるが、それ以下の温度では GeS_2 がより安定であるという結果を得た。この事実より、小野らは、Germanite 中のゲルマニウム原子価を、次式より、 $10\text{Cu}_2\text{S} \cdot 4\text{GeS}_2 \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ 、+4価と推定している。しかし、Fron del, Ito²⁸⁾ は Tsumeb 鉱山の Germanite, Reniérite 中のゲルマニウムの原子価を直接定性分析し、+2価の状態が存在していることをつきとめた。また、一方、入手した Argyrodite 中のゲルマニウムの原子価は、予想どおりに、+4価なることを明らかにした。したがって、Germanite, Reniérite は、 $(\text{Cu}_3\text{Ge, Fe})\text{S}$ なる化学式をもち、定量的には、 $3\text{CuS} \cdot (\text{Fe, Ge})\text{S}$ なる式で表わされる。この場合、銅は+1価と考えられる。

しかし、Argyrodite, Germanite, Reniérite は、同じく、熱水性の硫化鉱物鉱床に産出している。Argyrodite 中のゲルマニウムが+4価で、Germanite, Reniérite 中のゲルマニウムが+2価なのは、おそらく、Eh—pH 条件の相異に基づくものと考えられる。Garrels¹³⁷⁾ によれば Cu_2S 、Chalcocite の Eh—pH 図における安定領域の上部限界線が、 $\text{GeO}-\text{GeO}_2$ の計算による限界線とほぼ一致する²⁸⁾。したがって、 $\text{GeS}-\text{GeS}_2$ の安定限界線は、Eh—pH 図において、 $\text{GeO}-\text{GeO}_2$ の限界線より下部にくるはずである。しかし、現在のところ、熱力学的データの不足のため、この関係は定量的に明らかにされていない。Tsumeb 鉱山では、Germanite, Reniérite が存在するが、Argyrodite は発見されていないことは興味のある事実である。

この問題の定量的考察は、熱力学的データのとぼしい現段階では、これ以上進めることはできない。黒鉱鉱床の黒鉱部は、Tsumeb 鉱山と、かなりの類似点も認められるが、より酸化的環境で生成したものであろう。

VII. 1. 2 閃亜鉛鉱中のゲルマニウム

閃亜鉛鉱は最も一般的なゲルマニウムの濃縮する鉱物として知られている。しかし、閃亜鉛鉱中のゲルマニウム含量は一般に数 100 ppm を超えることはない。Argyrodite, Germanite, Reniérite のように、ゲルマニウムが固溶体として多量に置換するのではなく、あくまでもその置換は微量成分の範囲内に止まる。本邦の場合、閃亜鉛鉱中の最高ゲルマニウム含量は 250 ppm である。亜鉛およびゲルマニウムのイオン半径およびイオン化電位は次のように与えられている。

Zn^{2+}	0.74 Å	17.95 V
Ge^{2+}	0.73 Å	15.93 V
Ge^{4+}	0.53 Å	45.7 V

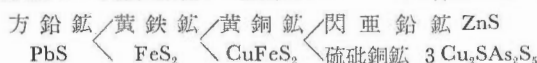
Goldschmidt³⁹⁾ は、 Zn^{2+} と Ge^{2+} のイオン半径の類似から、閃亜鉛鉱の親ゲルマニウム性を説明している。 Zn^{2+} と Ge^{2+} は、イオン半径のみならず、イオン化電位もよく類似している。このような場合、Ahrens¹¹²⁾ の置換の法則によれば、相互置換の可能性は充分考えられる。しかし、すべての熱水条件において、ゲルマニウムは Ge^{2+} のみではない。また、閃亜鉛鉱は典型的な共有結合をしている。そのため、イオン結合の場合に有効なイオン半径の値を比較するよりむしろ、 ZnS 、 GeS 、 GeS_2 の原子間距離を比較する必要がある。Zachariasen^{119) 120)} によると、 ZnS 、 GeS 、 GeS_2 の原子間距離は次のように与えられる。

	ZnS	GeS	GeS ₂
4	equidistant	1 S 2.47 A	4 equidistant
S	atom at 2.35 A	2 S 2.64 A 1 S 2.91 A 2 S 3.00 A	S atom at 2.19 A

GeS_2 中のゲルマニウム原子は、四面体的に硫黄原子に囲まれており、 GeS_2 の原子間距離は、 ZnS の場合より僅かに短い充分置換を許す範囲内にある。 GeS は歪のある構造をしており、原子間距離は GeS_2 に比し、やや長い。これは GeS が、ややイオン性をもつためである。この場合、前記のイオン半径のみを比較した場合と逆に、 $Ge^{4+}S_2$ が、 $Ge^{2+}S$ より ZnS 原子間距離に近い。しかし、 GeS_2 、 GeS は、いずれも四面体型共有結合をしており、 ZnS も実際には若干のイオン性がある。そのため、 GeS が ZnS 中に入り得る可能性が考えられないこともない。 ZnS のイオン性は、 ZnS 中に FeS 、 CdS 等が存在する場合にやや増大する。しかしこの増大値はごく僅かである。また、一方、原子間距離の置換を許容する限界もはつきりとしていない。そのため、置換に対する説明も、推測の段階を出ていない。

Ⅶ. 1. 3 共有結合配置とゲルマニウム含量

本研究結果による硫化鉱物の一般的なゲルマニウム含量の順序は次のとおりである。



熱水性の鉱脈鉱床の場合も、ほぼ一時期にできたと考えられる黒鉄鉱床の黒鉄部の場合も、黒鉄部、黄鉄部、珪鉄部とをそれぞれ比較した場合も、諸鉱物中のゲルマニウム含量の順序はいつもこのような関係となる。この場合、ゲルマニウムの濃縮する傾向の強い、閃亜鉛鉱・硫砒銅鉱・黄銅鉱は、いずれも四面体型共有結合を有している⁸²⁾。Germanite・Reniérite・テナント鉱等は、やはり四面体型共有結合を有しており、このようにゲルマニウムは四面体型共有結合を有する硫化鉱物中に濃縮する傾向がある。その理由は、ゲルマニウム原子の電子配置が四面体型共有結合配置をとり易いためである。したがって、黄鉄鉱のように、八面体型共有結合の場合には⁸²⁾、ゲルマニウムの含量は著しく低くなる。方鉛鉱は、正方形の四隅に向つて4個の平面的共有結合を有しており⁸²⁾、結合配置の根本的差異のため、ゲルマニウムの存在を許容し難い。

ゲルマニウムは、閃亜鉛鉱の構造的誘導体である Germanite・Reniérite・テナント鉱等の硫塩鉱物中に特に濃縮する傾向が強い。これに反して、閃亜鉛鉱・硫砒銅鉱・黄銅鉱等中のゲルマニウム含量は微量成分の範囲に止る。Germanite・Reniérite・テナント鉱等は、銅を主成分とする複雑な化学組成の鉱物であり、また、共有結合系内での銅原子の役割りは複雑（銅原子は部分的に共鳴したり、金属結合的な特性を示すことがある）のため、著しい親ゲルマニウム性の理由を説明することはむづかしい。

Ⅶ. 1. 4 ゲルマニウム鉱物として存在する可能性

本研究範囲内において、ゲルマニウムが、閃亜鉛鉱・硫砒銅鉱・黄銅鉱等の微量成分として存在を許容する諸鉱物中に分散して存在するのではなく、ゲルマニウムが、ゲルマニウム鉱物として存在する可能性について考察してみることにする。本邦の場合、熱水性金銀鉱床より、Argyrodite および Germanite らしき鉱物をみかけたという報告³⁰⁾、黒鉄部より、Germanite らしき鉱物をみかけたという報告¹⁰¹⁾があるが、いずれも充分確認するにいたっていない。

熱水性の金銀鉱床である沼ノ上・鴻ノ舞・串木野鉱山等のように、ゲルマニウムはしばしば金銀の著しい高品位部にみだされている。沼ノ上鉱山の場合、Ag 100 ppm、Ge 1000 ppm の高品位部より、Argyrodite らしき鉱物をみかけたが、充分確認するに至っていない。しかし、このような場合、Argyrodite 存在の可

能性は充分あり、ほぼそのように考えて差しつかえないであろう。

黒鉱の場合、上北および花岡鉱山のゲルマニウムの濃縮部について、ゲルマニウム・銀・砒素の平均含量は次のようになる。

	鉱物	分析数	Ge (ppm)	Ag (ppm)	As (ppm)
上北(立石)	閃亜鉛鉱	5	36	90	1820
上北(第二上ノ沢)	〃	32	108	182	2180
上北(奥ノ沢)	銅 鉱	12	48	51	2780
花岡	黒 鉱	31	40	117	3070

Argyrodite は $Ag/Ge = 119$ であり、 Ag/Ge の値は、上記の場合、Argyrodite 値に達しない。したがって、Argyrodite として Ge が存在している可能性は考え難い。また砒素含量は全般に高く、Germanite の分析例 $As/Ge = 0.5$ よりはるかに高い。この場合、砒素は硫砒銅鉱として存在し、その中にゲルマニウムが存在する可能性も考えられ、また Germanite, Reniérite の存在の可能性も考えられる。しかし、Tsumeb 鉱山に比し、黒鉱はゲルマニウムの濃縮度が低く、かつ、閃亜鉛鉱・硫砒銅鉱等の、ゲルマニウムの存在する諸鉱物が共生している点より、その発見にはかなりの困難が伴うものと考えられる。

Tsumeb 鉱山の酸化帯において、ゲルマニウムは、砒素、燐の濃縮部に存在し、Stottite $Fe[Ge^{4+}(OH)_6]$ Fleischerite $Pb_3Ge^{2+}[(OH)_4(SO_4)_2] \cdot 4H_2O$, Itoite $Pb_3[Ge^{4+}O_2(OH)_2(SO_4)_2]$ 等の二次鉱物が発見されている。本研究においては、酸化帯よりゲルマニウムの濃縮部がみいだされなかつたため、特に考察は行なわなかつた。竜王第二鉱山において、珪灰鉄鉱より二次的に生成した褐鉄鉱には、ゲルマニウム含量の比較的高いもの、最高 50 ppm、が存在した⁷⁾。このような場合、ゲルマニウムは、Stottite として存在している可能性も考えられる。

Ⅶ. 2 スカ ル ン 鉱 物

Goldschmidt⁸³⁾ は珪酸塩鉱物中のゲルマニウムは、電荷およびイオン半径の類似から、結晶格子内の Si 位置を置換しているとしている。Goldschmidt, $Ge^{4+} : 0.44 \text{ \AA}$, $Si^{4+} : 0.39 \text{ \AA}$ 。通常、イオン半径の差が 15% を超すときは、置換はかなりの制限をうける。しかるに、その後の Pauling⁸²⁾ の値によると、 Ge^{4+} と Si^{4+} のイオン半径の差は 25% にも達している。Pauling, $Ge^{4+} : 0.53 \text{ \AA}$, $Si^{4+} : 0.41 \text{ \AA}$ 。一方、珪酸塩鉱物中で、 Ge^{4+} が Si^{4+} を置換することは、実験的にも知られており、このような事例に対し、Ahrens⁴²⁾ はイオン化電位を用い、地球化学的に親えんな元素間の置換に対する説明を試みている。

$$\phi = \frac{Ia}{Ib}$$

I : イオン化電位

地球化学的親えん性, Geochemical coherence を示す量、 ϕ が 1 に近い場合には相互置換が起り得る。 Ge^{4+} と Si^{4+} の場合に、 $\phi = 1.01$ であり結合系内の分極度を考慮に入れ、相互置換の起り得る可能性が示される。主要、陽イオンのイオン半径とイオン化電位を第 11 表に示す。

Harris⁸⁷⁾, Wardani¹¹³⁾, Burton¹³⁾, 大西⁷⁶⁾らの研究によると、火成岩中のゲルマニウム含量は、酸性岩から塩基性岩にわたるすべての岩体において、ほぼ一定、 $1.5 \pm 0.5 \text{ ppm}$ である。これに対して大西は⁷⁶⁾、珪素含量とゲルマニウム含量の間に規則性のないことより、ゲルマニウムは珪素以外の主成分元素 (Fe, Al) と置換して存在する可能性の考えられることを示唆している。

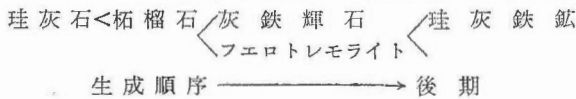
Goldsmith⁸⁸⁾ は灰長石, $CaAl_2Si_2O_8$ 中の Si^{4+} を Ge^{4+} で置換する試みを行ない、安定な化合物として $CaAl_2SiGeO_8$ をみいだしている。また、Mullers, Brasseur⁶⁸⁾ は雲母状物鉱中の珪素をゲルマニウムで置換させる試みに成功している。一方、天然の珪酸塩鉱物の中、黄玉, $Al_2SiO_4(OH, F)_2$, および鱗雲母, $KLi_2AlSi_4O_{11}(OH)_2$ 等は、ゲルマニウムの濃縮することが知られており^{83) 85)}、これに反して、珪灰石, $CaSiO_3$, 純粋の石英等は一般に著しく、ゲルマニウム含量が低い。スカルン鉱物の場合、Ⅶ. で述

第11表 陽イオンのイオン半径とイオン化電位
Ionic radii and ionization potentials of some cations

元素 Element	イオン半径 Ionic radii (Å)	イオン化電位 Ionization potential (V)
Fe ²⁺	0.74	16.24
Fe ³⁺	0.64	31.69
Al ³⁺	0.51	28.4
Ge ⁴⁺	0.53	45.7
Ge ²⁺	0.73	15.93
Si ⁴⁺	0.42	45.1
Zn ²⁺	0.74	17.95
As ³⁺	0.58	18.88
As ⁵⁺	0.46	62.6
Cu ⁺	0.96	7.72
Cu ²⁺	0.72	20.3
Pb ²⁺	1.20	15.04

(6 fold co-ordination) L. H. Ahrens, 1952

べたように、ゲルマニウム含量の順序および一般的生成順序は次のとおりである。



一般にゲルマニウムは、鉄含量の高い後期生成のスカルン鉱物に濃縮する傾向があり、珪灰鉄鉱に最高の含量を示している。

以上の諸例より、珪酸塩鉱物中へのゲルマニウムの入り易さを支配する条件の一つとして、Al³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺ の存在が大きな役割をしていることがあげられる。珪酸塩鉱物中で、その構造に関係し、結晶の空隙内に、比較的大きなイオンが入り得るような場合、しばしば Si⁴⁺ が、より大きいイオン半径を有する Al³⁺ によつて置換される事実が知られている。ほぼ同様な理由によつて、多量の Al³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺ 等の存在は、Si⁴⁺ より大きいイオン半径をもつ Ge⁴⁺ の置換し易い内部的条件を形成するものと推定される。石英のように、Si-O のみが密に配列する場合には、イオン半径の差によつて、その構造中に入り難いことは容易に肯定できる。また、ゲルマニウムは、低温生成の珪酸塩鉱物、粘土鉱物等には低含量であり、生成の温度的条件も置換の大きな条件の一つとなっているものと考えられる。

VIII. 総括

鉱床の形態別に、諸鉱物中のゲルマニウムの存在頻度分布図を作成し、考察の結果、III.~VI. で論じたように、硫化金属鉱床におけるゲルマニウムの分布は、鉱床の形態ならびに生成条件によつて特長的に異なることが明らかとなつた。鉱床の形態別、ゲルマニウム分布の特長は次のとおりである。

1. 黒鉱および黒鉱式鉱床の硫化鉱物は、最も一般にゲルマニウム含量が高い。ゲルマニウム含量は、珪鉄<黄鉄<黒鉄

あるいは、黄鉄<黄銅<閃亜鉛

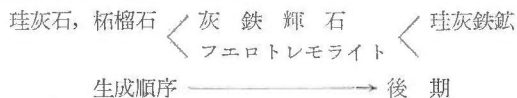
の順に高くなる。ゲルマニウムは後期生成の黒鉄部、その中でも最も一般的には閃亜鉛中に濃縮しており、一部硫砒銅にも濃縮がみられている。方鉛鉱中にはゲルマニウムは存在しない。また、ゲルマニウムは、鉱床の母岩、粘土化帯、緑泥石類、低温生成の石英、炭酸塩鉱物、石膏等には濃縮は認められない。黒鉄および黒鉄式鉱床は、ゲルマニウムのほか、砒素・アンチモン・ガリウム・モリブデン・タリウム等の微量成分が濃縮している。

2. 熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床の場合は、一般に、浅成低温、浅成高温、中温型のいずれの場合にもゲルマニウムの濃縮は起つていない。北海道西南部、東北日本内帯および西南日本内帯のグリーン・タフ地域に存在する浅成低温および浅成高温型鉱脈鉱床は、黒鉱および黒鉱式鉱床と同じく、成因的に中新世の火成活動に関係している。いずれの場合も、ゲルマニウムは、黒鉱および黒鉱式鉱床のみにみいだされ、熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床にはほとんど存在していない。浅成低温型鉱脈鉱床の場合には、硫化鉱物は一般に微量成分にとぼしい傾向があり、浅成高温型鉱脈鉱床の場合には、インジウム・ビスマス・錫等の高温の条件を反映する微量成分の濃縮が認められるが、双方の場合とも、ゲルマニウム・ガリウム含量は一般に低い。

特例的な場合として、増富鉱山の硫砒銅鉱脈があげられる。同鉱山の硫砒銅鉱脈は顕著なゲルマニウムの濃縮が認められるが、この場合に、黒鉱および黒鉱式鉱床と同じく、アンチモン・ガリウム・モリブデン・タリウム等の著しい濃縮が認められる。

3. 熱水性金銀鉱脈鉱床の場合、金銀に伴なうゲルマニウムは、例外的な場合を除き、一般にその含量は低く、分布は不規則である。

4. 接触交代鉱床の硫化鉱物は、一般にゲルマニウム含量が低く、ゲルマニウムは硫化鉱物より前期生成のスカルン鉱物中に濃縮している。スカルン鉱物におけるゲルマニウム含量の順序およびスカルン鉱物の一般的生成順序は次のとおりである。



ゲルマニウムは前期生成のスカルン鉱物には低含量であり、後期生成のスカルン鉱物、その中でも特に、珪灰鉄鉱に著しく濃縮している。この場合、珪灰鉄鉱中には、ゲルマニウムのほか、錫、インジウム、鉄、マンガン等の著しい濃縮が起つている。接触交代鉱床類似の大堀鉱山の場合、ゲルマニウムは、閃亜鉛鉱よりやや前期生成の緑簾石中にみいだされ、また、西域鉱山のヒジンゲライト中にゲルマニウムの濃縮例 (30 ppm) がある。このようにゲルマニウムは熱水期の珪灰塩鉱物にも濃縮する可能性のあることを示している。宮崎県の尾平・土呂久鉱山において、最後期生成の白鉄鉱中へのゲルマニウムの濃縮例がみいだされている。このような例は、本邦の他の地域の接触交代鉱床においては全くみいだされなかつた。したがって特殊な例とみなされる。

Fleischer により指摘されたように、Goldschmidt 以来、多くの研究者の一致した結論として、一般に低温型鉱床の閃亜鉛鉱は、中温および高温型鉱床の閃亜鉛鉱より、ゲルマニウム含量が高いという事実は、筆者の研究結果においても、閃亜鉛鉱のみならず、硫化鉱物のもつ一般的傾向として支持することができる。しかし、同じ低温型鉱床の場合でも、ゲルマニウムの濃縮は、黒鉱および黒鉱式鉱床のように、特殊な形態および生成条件をもつ場合に限られ、同じくグリーン・タフ地域でも鉱脈鉱床の場合には一般にゲルマニウムは著しく低含量である。また、ゲルマニウムの濃縮が起つている場合には、黒鉱・黒鉱式鉱床および増富鉱山の例のように、砒素、アンチモン、ガリウム、モリブデン、タリウム、(タングステン) のように、特長ある一群の微量成分の濃縮の起つている事実に注目すべきであろう。これらの一群の諸元素はいずれもハロゲン化物の蒸気圧が高く、著しく揮発性 (volatile) である。鉱床生成の過程において、これらの諸元素はハロゲン化物の蒸気圧の低い、通常の硫化鉱床を形成する銅鉛亜鉛等の諸元素と蒸気圧の差によつて分離し、分別移動あるいは濃縮する可能性がある。蒸気圧の差によつて物質が分離するためには、必ず気相の存在と適当な温度条件が必要である。分離は、一種の分別蒸溜のような機構で行なわれるものと考えられる。この場合に、Ferner の述べた、ハロゲン化物による微量成分の分離過程における気泡の役割りの重要性を改めて認識する必要がある。

黒鉱および黒鉱式鉱床は、地表近くの比較的低温低圧の条件で、揮発性成分の濃縮および保持に好都合な不透水性の地層下で、ほぼ一時期に塊状に形成されたため、ゲルマニウム等の揮発性の成分の濃縮をみたものと考えられる。これに反して鉱脈鉱床は、脈状の形態のため揮発性成分が移動し易いことは容易に予想される。グリーン・タフ地域のみならず、考察した他のほとんどの熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床は、ゲルマニウム等の揮発性成分が著しく低く、これらの成分は分離逸散したものと考えられる。熱水性金銀鉱脈鉱床には、稀少ではあるが、ゲルマニウムの濃縮部がみいだされることがある。これはゲルマニウムが、銀と安定な鉱

物をつくるためであろう。一方、増富鉱山のように、鉱脈鉱床でも揮発性成分のみの濃縮部もある。増富鉱山は、花崗岩中の裂隙を充填する低温生成の硫砒銅鉱脈からなり、前述するように、ゲルマニウムその他のハロゲン化物の蒸気圧の高い諸元素が特長的に濃縮している。この硫砒銅鉱脈は、比較的高温の岩漿から分離した揮発性成分が、比較的逃げにくい花崗岩中の裂隙中に保持され、低温時になって沈殿したものと考えられ、本邦においては特例的なものであり、通常の鉱脈鉱床において、分離逸散した成分に相当するものと考えられる。

Tsumeb 鉱山も鉱脈型の形態を有しており、揮発性成分の濃縮している点では類似している。接触交代鉱床のように、高温型の鉱床においては、ハロゲン化物の蒸気圧の高い成分は、まず気相中に濃縮し、その中、ゲルマニウムは、最初に生成するスカルン鉱物中にとりこまれる。高温の条件と、気相の存在により、蒸気圧の差による分離作用はかなり良く行なわれる結果、残余の後期に生成する硫化鉱物中には、ゲルマニウム・ガリウム等の揮発性成分の含量は著しく低くなる。

以上のように、硫化金属鉱床において、ゲルマニウムの濃縮をみるためには、そのハロゲン化物の揮発性のため、鉱床の形態ならびに生成条件において、揮発性成分を濃縮、かつ保持する二つの条件が必要である。この考えに従って、硫化金属鉱床におけるゲルマニウムの行動をほぼ統一的に説明可能である。

一部の浅成高温鉱脈鉱床（ゼノサーマル鉱床）の場合に、例えば、足尾鉱山の閃亜鉛鉱（河鹿鉱床）に、ガリウムのような揮発性成分が0.1%も存在している例がある。現在のところ、本邦の浅成高温型鉱床に著しいゲルマニウムの濃縮例はみいだされていないが、その急冷の条件は、形態その他の適当な条件がそろえば、この種の鉱床において、ハロゲン化物の揮発性成分が局部的に濃縮保持される可能性がある。鉱床の形態ならびに生成条件は、その場合によつて異なり、同一鉱床の場合でも部分によつて異なる。したがつて、以上の統計的に取扱つた結果と必ずしも一致しない場合が部分的に現われることは当然予想される。

熱水期における硫化鉱物の一連の生成過程においては、ゲルマニウムは、黒鉱鉱床の場合には、珪鉱より黄鉄鉱、黄鉄鉱より黒鉄鉱と、比較的后時期生成の黒鉄部に濃縮し、その中でも、黄銅鉱・閃亜鉛鉱・硫砒銅鉱等に濃縮している。黒鉄以外の熱水性銅鉛亜鉛鉱床の場合も、ゲルマニウムは、黄銅鉱・閃亜鉛鉱等には存在するが、黄鉄鉱・方鉛鉱等には著しく低含量である。ゲルマニウムは、熱水期における硫化鉱物の生成順序よりも、むしろ特定の鉱物中に選択的に濃縮する傾向が著しい。ゲルマニウムの濃縮する、黄銅鉱・閃亜鉛鉱・硫砒銅鉱等の鉱物はいずれも四面体型共有結合を有している。このようにゲルマニウムは、四面体型共有結合をもつ硫化鉱物に濃縮する傾向が著しい。その理由は、ゲルマニウム原子の核外電子が、硫化鉱物をつくる場合、四面体型共有結合配置をとるためである。したがつて四面体型共有結合配置をとる黄鉄鉱の場合に、一般にゲルマニウム含量が低く、全く異なる型の共有結合配置をとる方鉛鉱の場合に、ゲルマニウムが全くみいだされない理由は容易に理解できる。また、硫化鉱物中のゲルマニウムの一部は、きわめて微細なゲルマニウム鉱物、すなわち Germanite, Argyrodite として存在している可能性がある。金銀鉱床に伴なうゲルマニウムは Argyrodite として存在している可能性が大きい。また黒鉱鉱床の場合には Germanite Reniérite の存在の可能性も考えられないことはない。

スカルン鉱物のような珪酸塩鉱物は、一般にイオン結合をしており、 Ge^{4+} は Si^{4+} よりかなりイオン半径が大きい。 Ge^{4+} が Si^{4+} を置換するためには、やや大きい結晶空間が必要である。スカルン鉱物中の Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 等の存在は、 Ge^{4+} の入り易さを支配する内部的条件に対して大きな役割りを演じていることが推定される。

なお附言するが、以上の研究は、層状含銅硫化鉄鉱床（キースラーガー鉱床）にはふれていない。しかし、伊藤司郎の研究^{注3)}によれば、本邦のキースラーガー鉱床の場合、ごく例外的な場合を除いて、一般にゲルマニウムは低含量であり、分光分析の検出限度以下のことが多い。キースラーガー鉱床の硫化鉱物は、コバルト、ニッケル含量が高い特長を有している。

注3) 伊藤司郎未公表資料

第12表 ゲルマニウム定量結果 黒鉱および黒鉱式鉱床注1)

Analytical results, Kurokō and Kurokō type deposits

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)	
安部城 Abeshiro	Cp	1	01	10	
	Py	5	5, others *	*	
大揚 Oage	Cp	1	*	*	
	Py	13	All *	*	
西又 Nishinomata	Cp	1	7	7	
	Py	1	5	5	
上北 Kamikita (第二上ノ沢) (No. 2 Kaminosawa)	Zb	33	75, 250, 150, 180, 60, 250, 200, 10, 30, 100, 50, 250, 25, 200, 75, 75, 100, 10, 10, 120, 150, 15, 25, 250, 150, 15, 200, 50, 25, 75, 75, 40, 150	104.2	
	Zb & Cp	13	150, 40, 40, 100, 100, 40, 100, 75, 50, 120, 10, 25, 120	74.6	
	Cp	13	15, 25, 25, 5, 15, 10, 15, 25, 100, 100, 25, 100, 25	37.3	
	Py	12	5, 10, 5, 10, 15, 10, 10, 20, 15, 10 * *	8.3	
	Enargite	1	40	40	
	Zb calculated value	18	45, 75, 100, 60, 120, 110, 100, 130, 240, 170, 280, 23, 40, 200, 140, 370, 150, 210	142.3	
	Zb Fluotation product	3	150, 120, 120	130	
	Cp Fluotation product	3	40, 50, 40	43.3	
	(立石) (Tateishi)	Zb	5	15, 80, 5, 25, 50	35
		Cp	7	10, *, 10, 15, 5, 10, 5	7.9
Py		20	10, 5, 10, 5, 5, 5, 10, 15, 10, 15, 5, others *	4.8	
(奥ノ沢) (Okunosawa)	Cu rich ore	11	75, 10, 15, 40, 25, 25, 50, 75, 25, 60, 50	40.9	
	Zb	1	15	15	
	Py	6	All *	*	
	Clay	4	*, 5, 5, 10	5	
土畑白土 Tsuchihatashiratsuchi	Zb	4	20, 7, 40, *	16.7	
	Py	3	All *	*	
土畑上野々 Tsuchihatauenono	Py	2	All *	*	
	Py	1	*	*	
綱取 Tsunatori	Py	1	*	*	
	Py	4	All *	*	
岩沢 Iwazawa	Py	4	All *	*	
	花岡 Hanaoka (落合沢97号) (Ochiaizawa-97)	Black ore	10	15, 20, (3L), 75, 5, 10, (4L) 120, 50, 15, 10, 10, (5L)	33.0

Analyst: A. Ando & K. Takahashi

注1) 鉱山の所属県は本文 III.1, 所在地の詳細は日本鉱産誌 B I-b¹⁶⁾ 参照のこと

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)	
(落合沢 82号) (Ochiaizawa-82)	Yellow ore	9	10(3L), 10, *, *, (4L), 10, *, *, *, *, (5L)	*	
	Silicious ore	3	*, 10, 5, (5L)	5	
	Clayey ore	6	*, (3L) *, *, *, 15, 10		
	Tuff	9	* * * * * (7L), *, 5, (3L)	*	
	Silicious ore	2	All *	*	
	Gyp & Clay	4	All *	*	
	(堂屋敷) (Dōyashiki)	Black ore	7	*, 15, 50, 75, (2L) * * *(4L)	20
		Zb	2	10, 25(Zb vein in tuff) (2L)	17.5
	(西観音堂) (Nishikannonō)	Yellow ore	3	*, 25, 5(Py, Cp vein in tuff) (2L)	10
		Black ore	7	*, 50, 20, 50, 25, 75, 10	32.8
Yellow ore		4	*, 10, 10, 15	10	
(元山) (Motoyama)	Silicious ore	2	All *	*	
	Clayey ore	2	25, 15	20	
	Black ore	3	15, 75, 20	36.7	
	Yellow ore	3	*, 15, 25	13.3	
	Clayey ore	2	25, 15	20	
	(矢ノ倉新沢) (Yanokurashinzawa)	Black ore	9	15, 50, 50, 50, 75, 75, 50, 75, 20	51.1
		Yellow ore	3	20, *, 15	12.5
		Silicious ore	2	All *	*
		Clayey ore	2	All *	*
		Mother rocks	7	*, * (Black shale), 5(Plagioliparite), * * (Weathered plagioliparite), * (Green tuff), 10(Andesite)	*
(姥沢) (Ubazawa)	Enargite	1	150	150	
	花十小 Hanaoka 和 Towada 坂	Py	14	5 (Mean), (Max, 10)	5
		Cp	1	7	7
	相 Ainai 内	Cp	7	All *	*
		Py	9	All *	*
		Gal	1	*	*
		Cp	5	All *	*
		Py	5	All *	*
		Gal	1	*	*
	花八畑 Hanawa Yatsumori 野	Cp	2	5, 5	5
Py		1	*	*	
Cp		2	All *	*	
Hatano					

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
杉ノ森 竹子森 Takekomori	Zb	3	*, 5, 7	4
	Zb	1	10	10
	Cp	1	*	*
白湯ノ石原 Yunohara	Zb	2	10, 5	7.5
	Zb	4	5, 7, *, *	3
	Cp	1	*	*
	Py	3	All *	*
七ヶ宿 Hichigashuku	Gal	1	*	*
	Zb	2	All *	*
	Cp	2	All *	*
福舟 Fukufune	Zb	1	7	7
	Cp	1	7	7
萩野野 吉野 Yoshino	Zb	1	7	7
	Zb	5	7, 10, 25, *, 7	9.8
	Cp	7	10, 5, 5, 25, 10, 5, 20	11.4
	Py	7	5, 5, 5, others *	*
	Gal	2	All *	*
大筋 Osuji	Zb	1	7	7
	Py	2	All *	*
	Zb	3	All *	*
南沢 Minamisawa	Cp	2	All *	*
	Gal	3	All *	*
	Zb	1	*	*
神明 Shinmei	Cp	1	*	*
	Py	1	*	*
	Cp	1	*	*
朱山 Shuyama	Cp	1	*	*
	Py	9	All *	*
久慶慈 Kukeji	Zb	2	25, 7	16
	Py	1	*	*
黒岩 Kuroiwa	Zb	5	5, *, 3, 3, 5	3.2
	Cp	2	*	*
	Py	1	*	*
	Gal	1	*	*
加納 Kanō	Zb	2	80, 50	65
	Black ore	10	7, 10, 40, 20, 10, 120, 80, 10, 25, 5	32.7

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
	Yellow ore	2	All *	*
	Silicious ore	1	5	5
	Cp	3	7, *, 5	4
	Py	1	*	*
与内畑 Yonaihata	Cp	3	*, *, 5	*
	Py	1	*	*
黒沢 Kurosawa	Py	1	5	5
白板 Shiraita	Cp	2	*, 7	4
	Gal	2	*	*
鰯淵 Wanibuchi	Zb	13	150, 40, 150, 200, 150, 25, 20	81.5
(大歳) (Otoshi)			50, 10, 25, 20, 20, 200	
(乙女東) (Otomehigashi)	Zb	10	20, 20, 20, 25, 20, 10, 7, 7, 10, *	13.9
	Zb & Cp	2	20, 10	15
	Cp	10	10, 5, 10, 10, 7, 4, 7, 7, 15, 7	8.2
	Black shale	1	5 (with Py)	5
(乙女西) (Otomenishi)	Zb	7	20, 25, 50, 150, 150, 100, 20	73.5
	Zb & Cp	2	20, 20	20
	Cp	2	12, 12	12
	Silicious ore	3	*, 15, *	5
	Clayey ore	2	All * (with Py)	*
	Black shale	5	*, *, *, 5, 5, (with Cp & Py)	*
	Gyp	1	*	*
(白滝) (Shirataki)	Gyp	3	All *	*
(旧鉱体) (Old deposit)	Cp & Zb	2	7, 20	13.5
鵜峠 Udo	Zb	3	7, 12, 12	10.3
(大宝) (Taiho)	Zb & Cp	1	15	15
	Cp	2	All *	*
	Chalcocite	2	All *	*
	Gal	1	*	*
	Gyp	1	*	*
	Cp	1	*	*
	Py & Cp	6	All *	*
	Py	1	*	*
岩見 Iwami	Cp & Zb 母岩に 鉱染	10	5, 5, 10, others *	*

第12表 凡 例

Pyrite (Py)	黄 鉄 鉱
Chalcopyrite (Cp)	黄 銅 鉱
Sphalerite (Zb)	閃 亜 鉛 鉱
Galena (Gal)	方 鉛 鉱
Enargite	硫 砒 銅 鉱
Chalcocite	輝 銅 鉱
Gypsum (Gyp)	石 膏
Black ore	黒 鉱
Yellow ore	黄 鉱
Silicious ore	珪 鉱
Clay, Clayey ore	粘 土 鉱 物
Shale	頁 岩
Tuff	凝 灰 岩

*Under the detect limit 3 ppm
検出限度 (Ge 3 ppm) 以下

All * 全試料検出限度以下

Others * その他, 検出限度以下

第13表 ゲルマニウム定量結果 熱水性銅鉛亜鉛鉱脈鉱床
Analytical results, Hydrothermal Cu, Pb, Zn veins

I. 浅成低温型注1) Epithermal veins

鉱 山 名	鉱 物	分 析 数	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
Mine	Mineral	Number of analysis		
八 雲 Yakumo	Zb	4	20, others *	*
	Gal	3	All	*
今 井 石 崎 Imaiishizaki	Zb	1	*	*
今 金 Imagane	Zb	4	All	*
	Gal	1	*	*
大 金 Ogane	Zb	3	*, 5, 40	15
	Cp	1	*	*
寿 都 Suttsu	Zb	1	7	7
	Gal	2	All *	*
	Cp	2	*, 5	*
玉 成 Tamanari	Zb	2	10, 5	7.5
今 井 本 庫 Imaimotokura	Zb	6	10, others *	*
	Gal	4	*	*
	Cp	4	25, 25, 7, 10	16.7
	Py	2	*	*
豊 羽 Toyoha	Zb	3	5, *, 7	6
	Cp	1	*	*
	Py	2	All *	*

Analyst: A. Ando, K. Takahashi & S. Ito

注1) 鉱山の所属県は本文 V. 1, 所在地の詳細は日本鉱産誌 BI-b¹⁶⁾ 参照のこと。

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
豊 Toyotomi 富	Gal	1	*	*
	Zb	1	*	*
	Cp	2	10, 7	8.5
豊 Toyohiro 宏	Zb	2	All *	*
	Cp	1	*	*
	Py	1	*	*
大 Oe 江	Gal	1	*	*
	Zb	4	All *	*
	Cp	1	*	*
	Py	1	*	*
陸 Mutsu 奥 佐 Sai 井	Gal	4	All *	*
	Py	4	All *	*
	Cp	2	All *	*
上 Kamikitatakamori 北高森	Py	2	All *	*
	Cp	1	*	*
舟 Funauchi 打	Py	1	*	*
	Cp	5	All *	*
	Py	6	All *	*
住 Sumitomohakko 友八光	Cp	1	*	*
	Py	5	All *	*
	Cp	5	All *	*
冷 Hiyamizu 水 滝 Takinosawa 沢	Cp	1	*	*
	Cp	3	All *	*
	Py	2	All *	*
雲 Kumosaka 坂 鉛 Namariyama 山	Cp	1	*	*
	Zb	16	All *	*
	Cp	17	All *	*
	Py	20	All *	*
宝 Takarakura 藏 千 Chidori 鳥 大 湯 村 秋 Oyumura 津	Gal	6	All *	*
	Cp	1	*	*
	Cp	1	*	*
長 Akitsu 津 Nagaki 木	Cp	1	*	*
	Py	1	*	*
	Cp	1	7	7
	Py	5	All *	*

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge ppm	\bar{x} (ppm)
不老倉 Furokura	Cp	2	All *	*
	Py	2	All *	*
新不老倉 Shinfurokura	Cp	10	All *	*
	Py	11	All *	*
尾去沢 Osarizawa	Cp	3	All *	*
	Py	1	*	*
	Gal	1	*	*
光七滝村 Hikarizawa Nanatakimura karasu	Cp	1	*	*
	Cp	1	*	*
	Py	2	*	*
阿仁 Ani	Cp	12	*	*
	Py	7	*	*
	Gal	3	*	*
佐山 Sayama	Cp	4	*	*
	Py	2	*	*
	Gal	1	*	*
宮田又 Miyatamata	Cp	20	*	*
	Py	10	*	*
	Gal	2	*	*
大葛 Okuzu	Zb	1	*	*
	Cp	5	7, 5, others *	*
	Py	5	All *	*
大谷 Otani	Cp	1	*	*
	Py	1	*	*
荒川 Arakawa	Cp	7	All *	*
	Py	5	All *	*
松葉 Matsuba	Cp	2	All *	*
	Zb	11	3, 7, others *	*
	Py	6	All *	*
	Gal	6	All *	*
餌真館木 Edate Komaki	Py	1	*	*
	Cp	5	All *	*
	Py	4	All *	*
堀内沢 Horinai Tazawa	Py	1	*	*
	Cp	6	All *	*

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
狩又 Karimata	Py	3	All *	*
	Zb	1	*	*
	Cp	1	*	*
芦内 Ashinai	Py	1	*	*
	Zb	1	*	*
	Py	6	All *	*
金山沢 Kanayamazawa	Zb	1	*	*
	Py	2	All *	*
	Zb	2	5, *	*
土畑鷺ノ巣 Tsuchihatawashinosu	Cp	1	*	*
	Py	5	All *	*
	Py	2	All *	*
土畑甲子 Tsuchihatakachi	Cp	3	All *	*
	Py	2	All *	*
	Kaneate			
草井沢 Kusaizawa	Cp	3	All *	*
	Mizusawa			
	Cp	2	All *	*
三水ヶ沢 Mitsugasawa	Py	7	All *	*
	Cp	1	*	*
	Py	2	All *	*
元山 Motoyama	Cp	1	*	*
	Py	1	*	*
	Cp	3	All *	*
鷺合森 Washiaimori	Py	2	All *	*
	Gal	1	*	*
	Cp	5	All *	*
山本 Yamamoto	Py	3	All *	*
	Py	4	All *	*
	Cp	2	5, *	*
岩岳 Iwasawa	Py	4	All *	*
	Taketani			
	Py	4	5, others *	*
大藏 Okura	Gal	3	*	*
	Cp	3	All *	*
	Py	5	All *	*
永葛玉 Nagamatsu Shōbuzawa Tamagane	Cp	1	*	*
	Cp	1	*	*
	Cp	3	All *	*

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
三	Cp	1	*	*
津	Cp	2	All *	*
第	Cp	1	15	15
長	Cp	1	*	*
三	Cp	1	*	*
宝	Cp	7	7, others *	*
天	Cp	1	*	*
高	Cp	1	*	*
小	Cp	1	*	*
川	Cp	1	*	*
大	Zb	2	All *	*
	Gal	1	*	*
杉	Zb	7	All *	*
	Cp	2	All *	*
	Gal	2	All *	*
草	Zb	1	*	*
台	Zb	2	All *	*
	Cp	2	All *	*
	Py	1	*	*
	Gal	2	All *	*
神	Zb	1	*	*
	Cp	2	All *	*
	Py	1	*	*
天	Zb	2	All *	*
	Cp	1	*	*
富	Zb	1	*	*
	Cp	1	*	*
	Gal	1	*	*
院	Zb	1	*	*
白	Zb	1	*	*
	Cp	1	*	*
	Py	1	*	*
	Gal	1	*	*
坪	Zb	1	*	*
	Pv	1	*	*

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)		
砥	Tozawa	沢	Cp	1	*	*
			Zb	1	*	*
			Cp	1	*	*
花 大	Hanayama 土 Odomori	山 森	Py	1	*	*
			Zb	2	All *	*
			Zb	6	All *	*
			Cp	1	*	*
			Py	1	*	*
細	Hosokura	倉	Gal	1	*	*
			Zb	200	All *	*
			Cp	1	*	*
			Py	1	*	*
池	Ikezuki	月	Gal	2	All *	*
			Zb	13	All *	*
			Cp	5	All *	*
			Py	1	*	*
女 大 鬼	Memori Okabura Onikōbe	盛 鎗 首	Zb	1	*	*
			Cp	1	*	*
			Cp	1	*	*
			Py	1	*	*
竜	Ryuzin	神	Cp	6	All *	*
			Py	5	All *	*
本	Motoyama	山	Cp	1	*	*
			Py	1	*	*
新	本 Shinmotoyama	山	Cp	1	*	*
			Py	1	*	*
蟹	Kanisawa	沢	Cp	1	*	*
			Py	1	*	*
玉 矢	Tamatsukuri Yatate	造 楯	Cp	1	5	5
			Cp	6	7, others *	*
			Py	3	All *	*
杉	Suginoiri	入	Cp	5	All *	*
			Py	6	All *	*
立	Tatenaka	中	Cp	3	All *	*
			Py	2	All *	*

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)	
満 Mitsusawa 沢	Cp	5	All *	*	
	Py	2	All *	*	
盃 Sakazukiyama 山	Cp	1	*	*	
	長 Nagatomi 富	Cp	1	*	*
Py		1	*	*	
包 玉 沢 Tsutotamazawa	Cp	3	All *	*	
	Py	1	*	*	
宝 Hōden 田	Cp	1	*	*	
	鎌 Kamanai 内	Cp	2	All *	*
国 Kunimi 見		Cp	1	*	*
	Py	1	*	*	
最 Mogami 上	Cp	1	*	*	
	羽 Uzen 前	Cp	1	*	*
		Zb	1	*	*
	Cp	1	*	*	
	Py	1	*	*	
二 重 坂 Futaezaka	Zb	1	*	*	
	Cp	2	All *	*	
	Py	2	All *	*	
不 Fubira 平	Zb	2	10, 5	*	
	Cp	1	*	*	
	Py	1	*	*	
東 Tōhō 宝	Zb	4	All *	*	
	Cp	4	All *	*	
	Py	4	All *	*	
山 Yamazaki 崎	Zb	1	*	*	
	Py	1	*	*	
三 Mikami 上	Py	1	*	*	
	七 Hichirizawa 沢	Zb	2	5, *	*
		Cp	2	All *	*
赤 Akayama 山	Py	1	*	*	
	Cp	3	All *	*	
金 Kanayama 山	Py	1	*	*	
	Cp	1	*	*	
	Py	1	*	*	

鉱山名	鉱物	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)	
蓬	Osaka	Cp	3	All *	*
		Py	2	All *	*
高	Takagami	Cp	3	All *	*
		Py	2	All *	*
熊	Kumano	Cp	1	*	*
金	Kanehara	Cp	5	All *	*
八	Yasō	Zb	38	All *	*
		Cp	120	All *	*
		Py	25	All *	*
		Gal	4	All *	*
高	Takahata	Zb	7	All *	*
		Cp	9	All *	*
		Gal	3	All *	*
諏	Suwa	Zb	5	10, 5, 10, 7, 7	8
赤	羽 Akabane	Zb	6	*, *, 7, 5, 5, 10	4.5
		Cp	5	All *	*
		Py	7	All *	*
鈍	子 Donsuiwa	Cp	1	*	*
		Py	1	*	*
		Gal	1	*	*
佐	Sado	Cp	1	*	*
大	Ogane	Cp	1	*	*
		Py	1	*	*
三	Mikawa	Cp	2	All *	*
草	Kusakura	Cp	1	*	*
黒	Kuromori	Cp	1	*	*
萄	Budō	Py	1	*	*
銅	ケ Dōgamaru	Zb	3	All *	*
		Cp	2	All *	*
才	ケ原 Sainohara-Kasubuchi	Py	2	All *	*
酒	Sakadani	Zb	1	*	*
三	段 Midandani	Zb	1	*	*
		Cp	2	All *	*
苦	木 Nigakidani	Py	2	All *	*
法	Hoden	Zb	1	*	*

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
窪永 Kubota Eiki	Py	1	*	*
	Zb	3	All *	*
	Zb	4	All *	*
	Cp	2	All *	*
大森 Omori	Py	1	*	*
	Zb	10	5, 7, others *	*
大吉 Taisha Yoshinaga	Py	1	*	*
	Zb & Cp	13	All *	*
	Cp	2	3, 5	4
	Py	2	All *	*

2. 浅成高温型注2) (ゼノサーマル鉱床)
Xenothermal veins

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)	
大泉 Oizumi (大床鍾) (Odoko vein)	Zb	28	5, 5, 5, 5, 5, 5, 10, others *	*	
	Cp	14	5, 5, others *	*	
	Py	4	All *	*	
	Gal	3	All *	*	
(314 m 鍾) (314 m vein)	Zb	26	4, 5, others *	*	
	Cp	5	3, others *	*	
	Py	2	All *	*	
	Gal	12	All *	*	
(新盛鍾) (Shinsei vein)	Zb	3	All *	*	
	日正 Nishō	Zb	11	3, others *	*
	Cp	3	All *	*	
	Py	3	All *	*	
大館 Odate	Gal	4	All *	*	
	Cp	1	*	*	
	Py	1	*	*	
立又 Tatemata	Cp	5	All *	*	
	Py	7	All *	*	
	Gal	2	All *	*	
明又 Akarimata	Py	1	*	*	

注2) 鉱山の所属県は本文, N.2, 所在地の詳細は日本鉱産誌 B I-b¹⁶⁾ 参照のこと。

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
山尾 Yamadate Oppu	Py	1	*	*
	Zb	44	5, 5, 7, 7, 7, 10, 10, 15, 15, 20, 20, 25, 30, 40, 40, others *	5.8
	Cp	25	5, 7, 25, others *	*
	Py	67	All *	*
足尾 Ashio	Gal	22	All *	*
	Zb	5	All *	*
	Cp	28	3, 3, 5, 7, 5, 3, 5, 3, *, *, 3, 5, 3, 3, 3, 3, 5, 3, *, *, 3, 3, 3, 3, 5, *, 3, 3	3.1
	Gal	1	*	*
	Po	1	*	*
	Py	12	3, 3, others *	*

3. 中温型注3) その他
Mesothermal and other veins

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
本朝 Honasahi	Zb	6	8, 3, 60, 12, 3, 3	15
	Py	6	3, 5, 3, others *	*
	Gal	4	All *	*
鳥原 Torihara	Zb	1	*	*
	Gal	1	*	*
大石 Oishidake	Py	6	All *	*
	Gal	6	All *	*
	Cp	8	5, 7 others *	*
金明 Kinmei	Po	4	All *	*
	Diopside	2	All *	*
	Garnet	1	*	*
	Skarnized slate	1	*	*
	Zb	3	All *	*
石井 Ishidani	Cp	1	*	*
	Po	1	*	*
	Gal	1	*	*
	Garnet	2	*, 5	*
対州 Taishū	Zb	18	All *	*

注3) 鉱山の所属県は本文、N. 3. 所在地の詳細は日本鉱産誌 B I-b¹⁰³ 参照のこと。

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
増富 Masutomi	Gal	1	*	*
	Enargite	5	500, 350, 70, 400, 500	364
	Covellite	4	100, 40, 40, 100	70
	選鉱産物注4)	2	300, 300	300

注4) Enargite Covellite, Pyrite mixture

第13表 凡 例

Pyrite (Py)	黄鉄鉱
Chalcopyrite (Cp)	黄銅鉱
Sphalerite (Zb)	閃亜鉛鉱
Galena (Gal)	方鉛鉱
Enargite	硫砒銅鉱
Covellite	銅藍
Diopside	透輝石
Garnet	榎榴石
Skarnized slate	スカルン化粘板岩

*Under the detect limit 3 ppm
検出限度(Ge 3 ppm)以下
All * 全試料検出限度以下
Others * その他, 検出限度以下

第14表 ゲルマニウム定量結果

熱水性金銀鉱脈鉱床注1)

Analytical results, Hydrothermal silver-gold veins

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
気仙沼地区37鉱山 Kesenuma district	Py, Cp, Zb	250	All *	*
清越 Seikoshi	Gal, Aspy Po, Mag	34	5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 10, 10, 10, others (18 samples) *	*
	銀黒			

Analyst : A. Ando

注1) 鉱山の所属県は本文V. 1, 所在地の詳細は日本鉱産誌 B I-a¹⁵⁾ 参照のこと。

第14表 凡 例

Pyrite (Py)	黄鉄鉱
Chalcopyrite (Cp)	黄銅鉱
Sphalerite (Zb)	閃亜鉛鉱
Galena (Gal)	方鉛鉱
Arsenopyrite (Aspy)	硫砒鉄鉱
Pyrrhotite (Po)	磁硫鉄鉱
Magnetite (Mag)	磁鉄鉱

*Under the detect limit 3 ppm
検出限度以下
All * 全試料検出限度以下
Others * その他, 検出限度以下

第15表 ゲルマニウム定量結果

接触交代鉱床注1)

Analytical results, contact-metamorphic ore deposits

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
大 Oyama 山	Lime S. (上盤)	1	*	*
	Slate (下盤)	2	*, 5 (Skarnized slate)	*
	Skarns	11	Garnet (N=9) 3, others *	*
			Wollastonite (N=1) 12	
			Heden (N=1) 10	
	Bornite	8	6, 8, 3, 4, 4, 5, 3, *	4.1
Malachite	3	5, 5, *	3.3	
桜 Sakuragō 郷	Lime S. (上盤)	4	All *	*
	Slate (下盤)	4	*, *, 7, 10 (Skarnized slate)	*
	Skarns	22	Garnet (N=11) 5, *, 5, 7, 7, 15, 3, 12, 10, 12, *	Skarns 6.5
			Epidote (N=3) 7, 10, 10	
			Heden (N=1) 5	
			Liev (N=3) 3, 3, 5	
			Liev & Epidote (N=2) 3, 10, 7	
			Liev & Heden (N=1) 5	
	Sulfides	15	Po (N=5) 5, 7, 7, 10, 5 Po & Cp (N=4) *, 4, 7, 20 Cp (N=3) *, *, 10 Zb (N=3) 30, *, 10	Sulfides 7.7
喜 Kitabira 平	Skarns	9	Liev (N=6) 5, others *	*
			Heden (N=3) 7 others *	
	Sulfides	4	Cp (N=2) All *	*
			Zb (N=1) 3, Aspy (N=1) *	
長 Naganobori 登	Quartz-porphry	2	All *	
	Slate	1	5 (Skarnized slate)	
	Skarns	14	Liev (N=4) *, 20, 40	11
			Heden (N=4) 7, 7, 10, 7	
			Garnet (N=6) *, 3, *, 10, 3, 7	
Sulfides	3	Epidote & Heden (N=1) 40 Po & Cp (N=2) All *	3.3	

Analyst: A. Ando

注1) 鉱山の所属県は本文 V. 1, 所在地の詳細は日本鉱山誌 B I-a¹⁵⁾, B I-b¹⁶⁾ 参照のこと。

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)				
大田 (接触変成部) Ota	変質した花崗斑岩	1	Cp & Py (N=1) 10 *	*				
	粘土化接触変質帯	1	5	5				
	酸化硫化物帯	2	3, 3	3				
	Bornite	1	7	7				
	Limestone	1	*	*				
	Slate	1	*					
	Chert	1	*					
大和 Yamato	石英閃緑岩	1	*					
	Skarns	10	Wollastonite (N=4) 5, *, *, 3 Garnet (N=6), 3, 7, 15, others * Wollastonite & Garnet (N=1) 3	Skarns 3.6				
	Sulfide & oxide	15	Zb (N=2) All * Cp (N=4) All * Py (N=3) All * Malachite (N=2) All * Molybdenite (N=1) All * Chalcocite (N=1) * Covellite (N=1) * Cuprite (N=1) *	*				
		玖珂 Kuga	Sulfide	8	Zb (N=1) 8 Cp (N=2) All * Po (N=5) All *	*		
				平子 Hirako	Slate Skarns	1	*	*
						16	Heden (N=9) 80, 40, 20, 10, 20 40, 50, 30, 30 Garnet (N=5) 100, *, 10, 10, 70 Liev (N=1) 7	Skarns 34.2
						Sulfide	33	Zb (N=20) 7, 10, 10, 7, * 10, 10, *, 40, *, 10, 7, *, * 10, 10, 5, 5, *, 5 Po (N=6) 30, 20, *, 5, 20, 5 Cp (N=3) All * Aspy (N=3) *, *, 5 Cp & Gal (N=1) 10
				西城 Saizyō	Hisingerite		1	30

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
七 Hichifuku	Sulfides	6	Zb (N=3) 5, 7, * Po (N=2) 10, 5 Cp (N=1) 5	Sulfides 5.3
	Malachite	2	All *	
	Sulfides	3	Zb (N=1) 5, Cp (N=1) * Gal (N=1) *	*
大 八	Sulfides	3	Po (N=3) All *	*
	Sulfides	5	Zb (N=3) 5, *, * Po(N=1) * Cp (N=1) *	*
毛	Sulfides	1	Po (N=1) *	*
久	Skarn	1	Wollastonite (N=1) *	*
	Sulfides	4	Po (N=2) All *, Po & Cp (N=1) * Aspy (N=1) *	*
新 折	Skarn	1	Wollastonite (N=1) *	*
	Skarns	3	3, 15, *	9
	Mag	1	5	5
中 川 益 田 Nakagawamasuda	Skarns	1	Heden (N=1) 10	10
	Sulfides	2	Cp (N=1) *, Po (N=1) *	*
	Skarns	5	Garnet (N=4) All * Heden (N=1) 5	*
	Mag	6	All *	*
平 都	Sulfides	5	Zb (N=3) All * Cp (N=2) 3, 3	3
	Skarns	16	Liev (N=8) 17, 17, 12, 10, 22, 7, 27, 40 Heden (N=6) 10, 8, 7, 10, 7, 10, Garnet (N=2) 17, 10	19 8.7 13.5
	Sulfides	6	Zb (N=5) 3, 3, 3, 10, 7 Cp (N=1) 5	5.2 5
	Skarns	6	Diopside-Heden (N=6) 7, 4, 10, 8, 7, 7	7.2
都 Tsumo	Mag	2	4, 4	4
	Sulfides	22	Zb (N=10) 5, 3, 3, others * Cp (N=3) 4, 3, 4 Gal (N=2) All * Po (N=7) 3, 3, 3, 4, others *	* 3.4 * *

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
	Fluotation products	6	Crude ore (Skarns & Sulfides) 8 Mag concentrate 3 Gal concentrate * Cp concentrate 3 Zb tail (Skarns) 10 Cp tail (Skarns) 7	8 3 * 3 10 7
津田 Tsuda	Po	24	5, 10, 5, 10, 3, 3, 5, 10, 10, *, *, *, 5, 5, 3, *, 5, 7, 7, 5, *, 5, 3, *	4.4
三原 Mihara	Sulfides	2	Cp (N=1) *, Po (N=1) *	*
金華 Kinka	Skarns	1	Heden (N=1) 10	
	Sulfides	11	Zb (N=4) All *, Po (N=5) All * Gal (N=1) *, Aspy (N=1) *	*
恵比須 Ebisu	Skarns	3	Heden & Diopside, 3, 6, 4	4.3
	Sulfides	6	Zb (N=5) All * Po (N=1) *	*
洞戸壱助 Horadomokusuke	Skarns	3	Diopside (N=2) *, 5, Liev (N=1) *	*
	Sulfides	3	Zb (N=2) *, 3, Aspy (N=1) 3	*
洞戸杉原 Horadosugihara	Skarns	6	Garnet (N=4) *, 4, 6, * Wollastonite (N=1) *, Heden (N=1) *	* *
	Sulfides	2	Zb (N=1) *, Aspy (N=1) *	*
矢坪 Yatsubo	Sulfides	3	Zb (N=1) *, Gal (N=2) All *	*
観音洞 Kannonbora	Limestone	1	*	*
	Granite	1	*	*
	Skarns	4	Garnet (N=3) 4, 7, 3, Heden (N=1) 50	13.5
	Sulfides	2	Zb (N=2) 3, 10	6.5
矢坪牧原 Yatsubomakibara	Sulfides	4	Zb (N=2) All *, Po (N=1) *, Gal (N=1) *	*
神岡 Kamioka	Skarns	27	Heden (N=15) *, 40, 10, 5, 5, 3, 5, *, *, *, 10, 5, *, 5, 5 Epidote (N=4) 10, 7, 7, 5 Garnet (N=5) *, 6, 10, 7, * Liev (N=3) 50, 7, 75	Heden 6.2 Epidote 7.3 Garnet 4.6 Liev 44
	Sulfides	20	Zb (N=20) All * Galena (N=3) All *	* *
中竜 Nakatatsu	Skarns	5	Garnet (N=2) 4, *	Skarn 5.2

鉱山名	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)		
飯赤	Iide Akagane	豊金	滝上 (N=1) 3	Skarns 14.8		
			赤岩 (N=1) 3			
			和名波 (N=1) 3			
			Aspy (N=1) 赤岩), *			
			Cp (N=1) 大黒), *			
			Bournonite (N=1) 大黒) *			
			Marc ? (N=2) 大黒) *			
			Garnet (Total N=4)			
			大黒 (N=3) 3, 3, 5			
			滝上 (N=1) 50			
			Liev (Total N=4)			
			大黒 (N=1) 30			
			赤岩 (N=1) 75			
			道押窪 (N=2), 3, 7			
			Epidote (N=1) 和名波, 5			
			Heden (Total N=3)			
			赤岩 (N=2) 15, 50			
			和名波 (N=1) 15			
			Diopside (N=1) 大黒), 3			
			Vesuvianite (N=1) 道押窪) 3			
Axinite (N=1) 道押窪) *						
Bustamite (N=1) 道押窪) *						
Hornfels	1	大黒) *	*			
Po	1	道押窪) 5	5			
Limonite	1	和名波) 5	5			
Mag	6	大黒 (N=4) 3, 3, 10, 7	13.8			
		赤岩 (N=1) 50				
		道押窪 (N=1) 10				
	Liev	6	7, 5, *, 5, 7, 10	5.7		
	Skarns	1	Heden (N=1), 4			
	Sulfides	13	Zb (N=2) *, 4			
			Cp (N=6) 7, 5, others *			
			Po (N=4) 7, others *			
			Aspy (N=1) *			
大	Ohori	堀	Skarns	2	Epidote (N=2) 5, 10	7.5

鉱山名 Mine	鉱物 Mineral	分析数 Number of analysis	Ge (ppm)	\bar{x} (ppm)
(蟹ノ又) (Kaninomata)	Sulfides	54	Zb (N=31) 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 4, others * Cp (N=4) All * Py (N=18) 3, 3, 3, 3, 3, 3, others * Gal (N=1) *	Sulfides *
土呂久 Toroku	Marc	20	50, 100, 100, 100, 40, 100, 50, 100, 80, 25, 20, 50, 75, 100, 25, 75, 50, 20, 75, 75	65.5

第 15 表 凡 例

Pyrite (Py)	黄鉄鉱
Chalcopyrite (Cp)	黄銅鉱
Sphalerite (Zb)	閃亜鉛鉱
Galena (Gal)	方鉛鉱
Pyrrhotite (Po)	磁硫鉄鉱
Bornite	斑銅鉱
Bournonite	車骨鉱
Arsenopyrite (Aspy)	砒硫鉄鉱
Marcasite (Marc)	白鉄鉱
Chalcocite	輝銅鉱
Cuprite	赤銅鉱
Covellite	藍銅鉱
Hisingerite	ヒシンゲル石
Diopside	透輝石
Garnet	柘榴石
Wollastonite	珪灰石
Hedenbergite (Heden)	灰鉄輝石
Lievrite (Liev)	珪灰鉄鉱
Epidote	緑簾石
Ferrotremolite	フェロトルモライト
Vesuvianite	ウエスブ石
Axinite	斧石
Bustamite	バスタム石
Magnetite (Mag)	磁鉄鉱
Limonite	褐鉄鉱
Limestone	石灰岩
Chert	珪岩
Slate	粘板岩
Skarnized slate	スカルン化粘板岩

* Under the detect limit 3 ppm

検出限度 (Ge 3 ppm) 以下

All *

全試料検出限度以下

Others *

その他, 検出限度以下

IX. 結 言

総括の中でくわしく論じたように、硫化金属鉱床におけるゲルマニウムの分布を主として統計的に考察した結果、次のような諸点が明らかとなつた。

1. Fleischer によつて指摘されたように Goldschmidt 以来、多くの研究者のほぼ一致した結論として、一般に低温型鉱床の閃亜鉛鉱は、中温および高温型鉱床の閃亜鉛鉱よりゲルマニウム含量が高いという事実は、筆者の研究結果においても硫化鉱物のもつ一般的傾向として支持することができる。しかし、同じ低温型鉱床の場合でも、ゲルマニウムの濃縮は、黒鉱および黒鉱式鉱床のように、特殊な形態および生成条件をもつ場合に限られ、鉱脈鉱床の場合には一般に著しく低含量である。
2. 接触交代鉱床の場合には、ゲルマニウムはスカルン鉱物に濃縮し、硫化鉱物中には一般に低含量である。スカルン鉱物の中、ゲルマニウムは、前期生成の珪灰石・柘榴石等には低含量であり、後期生成のものほど、高含量になる傾向がある。ゲルマニウムは、最後期生成スカルンの珪灰鉄鉱に特に濃縮する傾向が著しい。宮崎県の尾平・土呂久鉱山において、最後期生成の白鉄鉱中へのゲルマニウムの濃縮例がみいだされている。このような例は、本邦の他の地域の接触交代鉱床においてはみいだされなかつた。
3. 黒鉱および黒鉱式鉱床、培富鉱山のように、ゲルマニウムの著しい濃縮が起つている場合には、砒素、アンチモン、ガリウム、モリブデン、タリウム、(タングステン)のように、ハロゲン化物の蒸気圧の高い諸成分の濃縮が起つている。
4. 硫化鉱物中のゲルマニウム含量は、同一鉱床の場合でも、各鉱物によつてかなりの差がある。ゲルマニウムは、閃亜鉛鉱・硫砒銅鉱・黄銅鉱のように、四面体型共有結合配置を有する鉱物中に濃縮している。黄鉄鉱のように、八面体型共有結合配置をもつ場合は一般に低含量となり、方鉛鉱のように、全く、共有結合配置の異なる場合には、ほとんど存在していない。同じ四面体型共有結合配置をもつ鉱物の中でも、閃亜鉛鉱・硫砒銅鉱は黄銅鉱より一般にかなりゲルマニウム含量が高い。

以上の諸例から、硫化金属鉱床におけるゲルマニウムの分布は、鉱床の形態および生成条件と、存在する鉱物の性質によつて、特長的に異なることが分る。ゲルマニウムは、そのハロゲン化物の揮発性のため、鉱床生成の過程において移動し易い。その濃縮をみるためには鉱床の形態および生成条件において、揮発性成分を濃縮保持する二つの条件が必要である。この考えに従つて、硫化金属鉱床におけるゲルマニウムの行動をほぼ統一的に説明可能である。

文 献

地球化学・鉱床・鉱物関係

- 1) Ahrens, L. H. : The use of ionization potentials Part I, Ionic radii of the elements, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 2, p. 155~169, 1952
- 2) Ahrens, L. H. : The use of ionization potentials Part II, Anion affinity and geochemistry, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 3, p. 1~29, 1953
- 3) 安藤厚・高橋清 : 黒鉱鉱床におけるゲルマニウムの分布 (II), 上北鉱山におけるゲルマニウムの分布, 日本化学会地球化学討論会講演要旨, 1955
- 4) 安藤厚・高橋清・高島清 : 金属鉱床に於けるゲルマニウムの分布—4, 山口及び広島県下の接触交代鉱床に於けるゲルマニウムの分布について, 日本化学会年会講演要旨, 1957
- 5) 安藤厚・高橋清・高島清 : 接触交代鉱床における微量成分の分布について, 日本化学会地球化学討論会講演要旨, 1959
- 6) 安藤厚・高橋清・伊藤可郎 : 東北日本内帯鉱床区硫化鉱物中の微量成分について, 2) 浅所高温鉱床の例, 日本化学会地球化学討論会講演要旨, 1960
- 7) 安藤厚・高島清 : 長野県竜王鉱山におけるゲルマニウムの分布について, 地質調査所月報, Vol. 14, p. 809~822, 1963

- 8) 安藤厚・大町北一郎：埼玉県秩父鉱山における微量元素の分布について，地質調査所月報，投稿中
- 9) Borovik, S. A. & Prokopenko, N. M. : Germanium in some sulfide ores in U. S. S. R., Acad. Sci. U. R. S. S., Bull., *Sea. Geol.*, p. 341~347 (English Summary), 1938
- 10) Bose, S. N. & Dutta, R. K. : Germanium in sphalerite from Nepal, *Jour. Sci. Ind. Research (India)*, Vol. 9, p. 52~53, 1950
- 11) Brewer, F. M., Cox, J. D. & Morris, D. F. C. : The occurrence of germanium in blende, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 8, p. 131~136, 1955
- 12) Buchanan, G. H. : The occurrence of germanium in Missouri and Wisconsin blendes, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 9, p. 661~663, 1917
- 13) Burton, J. D., Culkin, F. & Riley, J. P. : The abundance of gallium and germanium in terrestrial materials, *Geochim et Cosmochim. Acta*, Vol.16, p.151~180, 1956
- 14) 地質調査所：日本鉛産誌，A 総論，1959
- 15) 地質調査所：日本鉛産誌，BI-a 主として金属原料となる鉛石，金・銀その他，1955
- 16) 地質調査所：日本鉛産誌，BI-b 主として金属原料となる鉛石，銅・鉛・亜鉛，1956
- 17) 地質調査所：ゲルマニウム資源について，地質調査所報告特別号 (C)，1955
- 18) 地質調査所：本邦のゲルマニウム資源（金属鉛床に伴なつてくる場合），地質ニュース，No. 8, 1954
- 19) 地質調査所：硫化鉛中の微量元素の問題，地質ニュース，No. 41, 1958
- 20) 地質調査所：硫化鉛中の微量元素成分—閃亜鉛鉛一，地質ニュース，No. 63, 1959
- 21) 地質調査所：稀元素の地球化学，地質ニュース，No. 74, 1960
- 22) Cipriani, C. : Geochemistry of germanium, isomorphism between germanium and silicon, *Soc. Mineralog Italiana Rend.*, Vol. 10, p. 253~268, 1954
- 23) Cremascoli, F. : Germanium and its spectrographic determination in Italian zinc ores, *Ind. Mineraria*, (Milan), Vol. 1, p. 83~86 : *Chem. Abs.*, Vol. 47, p. 4256 b, 1950
- 24) Fenner, C. N. : Pneumatolytic processes in the formation of minerals and ores, *Ore deposits of the Western states*, *Amer. Inst. Min. Met. Eng.* (Lindgren volume), p. 58~106, 1933
- 25) Fleischer, M. : Discredited minerals—Renierite, *Am. Mineral.*, Vol. 35, p. 136, 1950
- 26) Fleischer, M. : Minor elements in some sulfide minerals, *Econ. Geol.*, 50th, Anniversary Volume, p. 970~1024, 1955
- 27) Fleischer, M. : Estimates of the abundance of some chemical elements and their reliability, *Spec. Pap. Geol. Soc. Amer.*, No. 62, p. 145~154, 1955
- 28) Frondel, C. & Ito, J. : Geochemistry of germanium in the oxidized zone of the Tsumeb mine, Southwest Africa, *Am. Mineral.*, Vol. 42, p. 743~753, 1957
- 29) Gabrielson, O. : Studier över elementfordelningen i zinkblenden från Svenska fyndorder-Sver. Geol. Undersökn., Ser. C, No. 468, Årsbok 39, No. 1, p. 1~52, 1945, *Chem. Abs.*, Vol. 41, p. 1963, 1947
- 30) ゲルマニウム研究委員会編：ゲルマニウム，朝倉書店，1956
- 31) Goldschmidt, V. M. & Peters, C. : Zur Geochemie des Germaniums, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-physik. Klasse*, p. 141, 1933
- 32) Goldschmidt, V. M. : Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX, Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I, Mat.-naturv. Klasse*, No. 4, 1937
- 33) Goldschmidt, V. M. : *Geochemistry*, Oxford, Clarendon Press, 1954
- 34) Graton, L. C. & Harcourt, G. A. : Spectrographic evidence on origin of ores of Mississippi valley type, *Econ. Geol.*, Vol. 30, p. 800~824, 1935

- 35) Le Graye, M. : Un sulfure double de cuivre et de fer patuculier des minerals de cuivre de Katanga, Bull. de la classe de Sciences de l' Academie Royale, 5 series tome XIX, # 2, 1933
- 36) Hampel, C. A. : Rare metals handbook, Reinhold Publishing Corporation, 1954 邦訳, レアメタルハンドブック, 小川芳樹監修, 原子力金属懇話会
- 37) Harris, P. G. : The distribution of germanium among coexisting phases of partly glassy rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 5, p. 185~195, 1954
- 38) Hellwege, H. : Zum Vorkommen des Zinns als Spurenelement in mineralien, Hamberg Beitr. angew. Miner., F. 1, p. 73~136, 1956
- 39) 池田鏞七 : 新発見のゲルマニウム資源 (速報), 九州鉱山学会誌, Vol. 22, p. 31, 1954
- 40) 池田鏞七 : 別府温泉のゲルマニウム資源について, 九州鉱山学会誌, Vol. 23, p. 582, 1955
- 41) 伊藤司郎・大津秀夫・高橋清 : 宮城県細倉鉱山の硫化鉱物中の微量成分について, 地質調査所月報, Vol. 13, p. 743~760, 1962
- 42) 伊藤司郎・高橋清・安藤厚 : 東北日本内帯鉱床区硫化鉱物中の微量成分について, 4) 鉱床の累帯分布との関係, 日本化学会地球化学討論会講演要旨, 1960
- 43) De Jong, W. F. : Die Kristallstruktur von Germanit, Zeit. Kryst., Vol. 73, p. 176~180, 1930
- 44) 片山信夫 : 半導体材料委員会におけるゲルマニウム資源に関する研究成果, 鉱山地質, Vol. 2, p. 216~219, 1952
- 45) 片山信夫 : 金属鉱床に伴うゲルマニウム鉱物, 九州鉱山学会誌, Vol. 23, p. 551~554, 1955
- 46) 川上弘泰・池田鏞七 : 別府温泉に於けるゲルマニウム, 九州鉱山学会誌, Vol. 23, p. 564, 1955
- 47) 木村健二郎・中村時定・櫛部太郎 : 東洋産含稀元素鉱石の化学的研究 (其十七), 本邦産諸鉱物中のゲルマニウム及びガリウムの検出(予報), 日本化学雑誌, Vol. 52, p. 55, 1931
- 48) 木村健二郎・小山頼彦 : 本邦産鉱物中のガリウム, ゲルマニウム, インジウム, レニウム及びタリウムの検出, 東洋産含稀元素鉱石の化学的研究(XXII), 日本化学雑誌, Vol. 57, p. 1190, 1936
- 49) 木村健二郎 : 温泉, Vol. 14, No. 9, p. 38, 1943
- 50) 木村健二郎・長島乙吉・斎藤一夫・島誠・中井重次 : ゲルマニウムの地球化学的研究 (第1報), ゲルマニウムの存在に関する二, 三の一般的知見について, 日本化学雑誌, Vol. 73, p. 589, 1952
- 51) 木村健二郎・加納荘介・斎藤一夫・多々良登 : ゲルマニウムの地球化学的研究 (第2報), 金属製煉工程に於けるゲルマニウムの行動について, 日本化学雑誌, Vol. 73, p. 677, 1952
- 52) 木村健二郎 : 本邦におけるゲルマニウム資源分布, 日本鉱業会誌, Vol. 69, No. 780, p. 193~197, 1953
- 53) 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, 1950
- 54) 木下亀城 : 大分県尾平鉱山産の含ゲルマニウム鉱, 九州鉱山学会誌, Vol. 21, p. 385, 1953
- 55) 木下亀城・宮久三千年 : ゲルマニウム資源としての蔵内尾平鉱山産珪灰鉄鉱及びダート石, 九州鉱山学会誌, Vol. 21, p. 327, 1954
- 56) 木下亀城・牟田邦彦 : 九州地方のゲルマニウム資源, 九州鉱山学会誌, Vol. 24, p. 92, 1956
- 57) 小泉久直・五十嵐俊雄・大町北一郎・奥海清・岡野武雄 : 宮城県気仙沼市周辺の放射能探査, 地質調査所月報, Vol. 11, p. 743~756, 1960
- 58) Kriesel, F. W. : Gallium im Germanit von Tsumeb, Metall und Erz., Vol. 20, p. 257~259, 1923
- 59) Kriesel, F. W. : Über die Analyse des neuen Germanium-Gallium-Minerals "Germanit", Chem. Zeit., Vol. 48, p. 961, 1924

- 60) Kullerud, G. : The FeS-ZnS system, a geological thermometer, Norsk Geol. Tids., Vol. 32, p. 61~147, 1953
- 61) Kuroda, K. : The occurrence of germanium in the hot springs of Senami, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 29, p. 686~687, 1939
- 62) Lambot, H. : Sur la renierite, Ann. Soc. Geol. de Belg., Vol. 73, p. 183~186, 1950
- 63) Launay, L. de & Urbain, G. : Recherches sur la metallogénie des blends et des minéraux qui en dérivent, Soc. géol. France, Bull., Vol. 10, p. 787~795, 1910
- 64) Massuy, M. : Étude des minerais de cuivre du gisement Prince Leopold (Kipushi) de l'U. M. H. K., Annales du service des mines du comité Spécial du Katanga, tome XI, 1938
- 65) Mendelejeff, D. E. : Ann., Supplementband, Vol. 8, p. 196~206, (Heft 2) 1871
- 66) 南 英一 : エスペラント, 6月号, 1948
- 67) Moritz, H. : Die sulfidischen Erze der Tsumeb-mine von Aus-Gehenden bis zur XVI Sohle (-460 m), Jb. Min., B. B. 67 A, p. 118, 1933
- 68) Mullers, S. & Bresseur, H. : Synthèse de mica à base de germanium, Soc. France. Miner., B., t. 79, No. 10~12, p. 582~590, 1956
- 69) Murdoch, J. : X-Ray investigation of Colusite, Germanite and Reniérite, Am. Miner., Vol. 38, p. 794, 1953
- 70) Nesterenko, G. V., Studenikova, Z. V. & Savinova, E. N. : Rare and dispersed elements in skarns of Tyrny-Auz, Soviet Armenia, ГЕОХИМИЯ, A translation of Geochemistry (ГЕОХИМИЯ), No. 3, p. 287~296, 1958
- 71) Noddack, I. & Noddack, W. : Die Geochemie des Rheniums, Z. Physik. Chim., A, 154, p. 207, 1931
- 72) Noddack, I. & Noddack, W. : Die Häufigkeit der chemischen Elemente, Naturwissenschaften, Vol. 18, p. 757, 1930
- 73) Noddack, I. & Noddack, W. : Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente, Svensk Kem. Tid., Vol. 46, p. 173, 1934
- 74) Oftedal, I. : Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zirkonit-führender Vorkommen, Norsk. Videnskap. Akad. Skrifter, Mat.-Naturwiss. Kl., No. 8, p. 103, 1940
- 75) Oftedal, I. : On the occurrence of tin in Norwegian minerals, Norsk Geol. Tids., Vol. 19, p. 314~325, 1939
- 76) Onishi, H. : Notes on the geochemistry of germanium, Chem. Soc. Japan Bull., Vol. 29, p. 686~694, 1956
- 77) 小野健二・須藤欽吾 : ゲルマニウム硫化物の解離圧に就いて, 東北大学選鉱製錬研究所彙報, Vol. 10, p. 181, 1954
- 78) Papish, J. : New occurrence of germanium, I, Econ. Geol., Vol. 23, p. 660~670, 1928
- 79) Papish, J. : New occurrence of germanium, II, The occurrence of germanium in silicate minerals, Econ. Geol., Vol. 24, p. 470, 1929
- 80) Papish, J., Brewer, F. M. & Holt, D. A. : Germanium. XXV. Arc Spectrographic Detection and Estimation of Germanium. Occurrence of Germanium in certain tin minerals. Enargite as a possible source of Germanium, J. Am. Chem. Soc., Vol. 49, p. 3028, 1927
- 81) Papish, J. & Stilson, C. B. : Occurrence of gallium in Zinc minerals, Am. Mineral., Vol. 15, p. 521~527, 1930

- 82) Pauling, L. : The nature of the chemical bond and the structures of molecules and crystals, Ithaca, Cornell Univ. Press, 1960 邦訳, 小泉正夫, 化学結合論, 共立出版
- 83) Preuss, E. : Beitrage zur spektralanalytischen Methodik II, Zeitschrift angewandte Mineralogie, Berlin, Bd. 3, p. 8~12, 1941
- 84) Pufahl, O. : "Germanit" ein Germanium-mineral und-erz von Tsumeb, Südwestafrika, Metall u. Erz., Vol. 19, p. 324~325, 1922
- 85) Rankama, K. & Sahama, Th D. : Geochemistry, Chicago, Chicago Univ. Press, 1950
- 86) Rigwood, A.E. : A study of the role of a gas phase in segregation and concentration of trace elements in a magma, Australasian Inst. Min. and Met., Proc. # 180, p. 75~96, 1956
- 87) Schneiderhöhn, H. : Die Erzlagerstätten des Otaviberglandes Deutsch-Südwestafrika, Metall u. Erz, Vol. 17, # 13, 16, 19, 21, 24; Vol. 18, # 10, 12, 1920
- 88) Scutt, Walter : Germanium in a British mineral, Phil. Mag., Vol. 1, p. 1007~1009, 1926
- 89) Stoiber, R. E. : Minor elements in sphalerite, Econ. Geol., Vol. 35, p. 501~519, 1940
- 90) Studenikova, Z. V., & Zolotareva, V. A. : Rhenium in molybdenites of the Tyrny-Auz deposit, ГЕОХИМИЯ A translation of Geochemistry (ГЕОХИМИЯ), No. 1, p. 109~115, (in Russian p. 81~85) 1958
- 91) 高橋清・大津秀夫：東北日本内帯鉛床区硫化鉛物の微量成分，I. 閃亜鉛鉛一特に青森県尾太鉛山について，日本化学会地球化学討論会講演要旨，1958
- 92) 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，（講演要旨）Vol. 8, p. 57, 1958
- 93) 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，（講演要旨）Vol. 9, p. 32, 1959
- 94) 高橋清・安藤厚・伊藤司郎：東北日本内帯鉛床区硫化鉛物中の微量成分について，1) 硫化鉛物の微量成分と鉛床との関係，3) 網状鉛床の例，日本化学会地球化学討論会講演要旨，1960
- 95) 高橋清・砂川一郎・大津秀夫：青森県尾太鉛山の硫化鉛物中の微量成分について，地質調査所報告，No. 189, 1961
- 96) 高橋清・伊藤司郎・大津秀夫：山形県大泉鉛山の硫化鉛物中の微量成分，地質調査所月報，Vol. 13, p. 29~42, 1962
- 97) 高橋清・伊藤司郎：方鉛鉱中の微量成分について，地質調査所月報，Vol. 12, p. 783~798, 1961
- 98) 高橋清：硫化鉛物の微量成分について一とくに東北日本内帯鉛床区の鉛床について一，日本鉱業会・東北鉛山学会・日本鉛山地質学会・物理探鉛技術協会・岩石鉛物鉛床学会・日本化学会合同，昭和36年度秋季大会分科研究会資料（その1）第三紀硫化金属鉛床講演要旨，1961；同，日本鉱業会誌，Vol. 78, p. 81~91, 1962
- 99) 高橋清：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，地質調査所報告，No. 199, 1963
- 100) 竹内常彦・南部松夫：上北鉛山産銅鉛石，地質学雑誌，（講演要旨）Vol. 57, p. 343, 1951
- 101) 竹内常彦・南部松夫・鈴木勝・岡田広吉：上北鉛山の含ゲルマニウム鉛石について，鉛山地質，Vol. 6, No. 22, p. 231, 1956
- 102) 竹内常彦：東北地方における火成活動と金属鉛床，鉛山地質，Vol. 11, No. 45-46, p. 17, 1961
- 103) Thomson, E. : A mineralographic study of germanite, Univ. Tronto Publ. Geol. Ser., Contrib. Canad. Mineralogy, Vol. 17, p. 62~65, 1924
- 104) Thoreau, G. : Le Gisment Prince Leopold, Kipushi, Katanga, Mem. de l' Inst. Geol. de l'Université de Louvain, Vol. 4, fas. 3, p. 273, 1928

- 105) Turner, F.J. & Verhoogen, J. : *Igneous and metamorphic petrology*, New York, McGraw Hill, p. 602, 1951
- 106) Urbain, G. : *Analyse spectrographique des blendes*, *Compt. rend.*, Vol. 149, p. 602~603, 1909
- 107) Urbain, Blondel, & Obiedoff : *Extraction du germanium des blendes*, *Compt. rend.*, Vol. 150, p. 1758~1760, 1910
- 108) Urbain del Campo. A. & Scal, C. : *Estudio espectrografico de las blendas, presencia del germanio en la de Picos de Europa*, *Soc. espana fis. quim. Anal.*, Vol. 7, p. 432~442, 1909
- 109) 太秦康光・瀬尾淑子 : 温泉の化学的研究 (第49報), 温泉のゲルマニウムについて (その1), *日本化学雑誌*, Vol. 80, p. 1118, 1959
- 110) 太秦康光・瀬尾淑子 : 温泉の化学的研究 (第50報), 温泉のゲルマニウムについて (その2), *日本化学雑誌*, Vol. 80, p. 1121, 1959
- 111) Vaes, J. F. : *Reniérite*, *Ann. Soc. Geol. de Belgique*, Vol. 72, p. 19~32, 1948
- 112) Wardani, S. A. El. : *Germanium in meteorites*, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 10, p. 321~322, 1956
- 113) Wardani, S.A.El. : *On the geochemistry of germanium*, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 13, p. 5~19, 1957
- 114) Wardani, S. A. El. : *Marine geochemistry of germanium and the origin of Pacific pelagic clay minerals*, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 15, p. 237~254, 1958
- 115) Warren, H. V. & Thopson, R.M. : *Sphalerites from western Canada*, *Econ. Geol.*, Vol. 40, p. 309~335, 1945
- 116) 渡辺武男 : 本邦ゲルマニウム資源, 半導体材料総合研委, No. 1, p. 7~12, 1950
- 117) Wickman, F. : *Some aspects of the geochemistry of igneous rocks and of differentiation by crystallization*, *Geol. Foren. Stockh. Förh.*, Vol. 65, p. 371, 1943
- 118) Winkler, C. : *Ber.* Vol. 19, p. 210, Feb. 8, 1886
- 119) Zachariasen, W. H. : *The Crystal Lattice of Germano Sulfide, GeS*, *Phy. Rev.*, Vol. 40, p.917, 1932
- 120) Zachariasen, W. H. : *The Crystal Structure of Germanium Disulfide*, *J. Chem. Phys.*, Vol. 4, p. 618, 1936
- 分析化学関係 (発光分光分析)
- 121) Ahrens, L. H. : *Spectrochemical analysis*, Adolison-Wesley Press, 1950
- 122) Ahrens, L. H. : *Quantitative spectrochemical analysis of silicates*, Pergamon Press, 1954
- 123) Geilmann, W. G. & Bruger, K. : *Zum Nachweis von Germanium*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* Vol. 196, p. 312, 1931
- 124) Kuroda, K. : *Arc spectrographic estimation of Germanium, the occurrence of Germanium in the hot springs of Senami*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, Vol. 14, p. 303, 1939
- 125) Marks, G. W. & Hall, H. T. : *A method for the spectrochemical determination of germanium, tin and lead in ore samples*, 1946
- 126) Preuss, E. : *Beitrage zur spectralanalytischen Methodik, II*, *Z. angew. Mineral*, Bd. 3, p. 8~20, 1941
- 127) Rusanov, A. K. & Kostriken, V. M. : *Spectroscopic determination of germanium and beryllium in mineral and ores*, *J. Applied Chem.*, (U. S. S. R.) Vol. 9, p. 2305, 1936 : *Chem. Abst.* Vol. 31, 4615, 1937
- 128) 斎藤一夫 : 断続弧光法によるゲルマニウムの分光分析, *日化*, Vol. 72, p. 447, 1950

- 129) 斎藤一夫：断続弧光法によるゲルマニウムの分光分析(第2報)，試料の基体物質の差による影響，日化，Vol. 73, p. 254, 1951
- 130) 斎藤一夫：断続弧光法によるゲルマニウムの分光分析(第3報)，集光レンズ系の利用について，日化，Vol. 73, p. 427, 1951

(比色分析)

- 131) Cluley, H. G. : The determination of germanium Part II, Absorptiometric determination with phenylfluorone, *Analyst*, Vol. 76, p. 530, 1951
- 132) 岡好良・菅野卓治・志波馨：光電比色計による比色法の研究(第7報)，ゲルマニウムの定量について，分析化学，Vol. 3, p. 389, 1954
- 133) 岡好良・菅野卓治・松尾茂樹・志波馨：光電分光光度計による比色法の研究(第8報)，フェニルフルオロンによるゲルマニウムの定量，東北大選研彙報，Vol. 9, p. 199, 1953
- 134) 岡好良・菅野卓治：光電比色法による比色法の研究(第12報)，フェニルフルオロンによるゲルマニウムの定量法に対する一改良，日化，Vol. 76, p. 874, 1955
- 135) Schneider, W. A. & Sandell, E. B. : Photometric determination of traces of germanium after carbon tetrachloride extraction, *Microchim. Acta*, Vol. 2, p. 263~268, 1954
- 追加文献，地球化学・鉱床・鉱物関係
- 136) Frondel, C. und Strunz, H. : Fleischerit und Itoite, zwei neue Germanium-Mineralien von Tsumeb, *N. J. b. Miner., Mr.*, p. 132~142, 1960
- 137) Garrels, R. M. : Mineral species as function of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulfide ore deposits, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 5, p. 153~168, 1954
- 138) Shima, M. : The distribution of germanium and tin in meteorites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 28, p. 517~532, 1964
- 139) Strunz, H., Söhngel, G. & Geier, B. H. : Stottit, ein neues Germanium-Mineral, und seine Paragenese in Tsumeb, *N. J. b. Miner., Mh.*, p. 85~96, 1958
- 140) Strunz, H. : Die bezichungen der Isotypie zwischen Silikaten und Germanaten. Versuch einer Germanatklassifikation, *Naturwiss.*, Vol. 47, p. 154, 1960

Geochemistry of Germanium in the Metallic Sulfides Ore Deposits in Japan

By

Atushi Ando

Abstract

With the purpose of clarifying systematically the distribution of germanium in metallic sulfides ore deposits in Japan, quantitative spectrochemical analyses have been carried out of germanium and other minor elements in 3,163 samples from 266 localities, and the following aspects have been considered statistically.

1. Relation between germanium contents in sulfides and the shapes and conditions of formation of ore deposits.

2. Relation between germanium contents in skarn minerals and the sequence of mineralization in contact-metasomatic ore deposits.

3. Relation between contents of germanium and other minor elements.

Number of samples and ore deposits in different types studied in this work are as follows.

	Number of deposits	Number of samples
1. Kurokō and Kurokō type ore deposits	37	535
2. Hydrothermal Cu-Pb-Zn veins		
Epithermal	139	1,128
Xenothermal	8	341
Mesothermal and others	7	84
3. Hydrothermal Au-Ag veins	38	284
4. Contact-metasomatic ore deposits	37	791
Total	266	3,163

As the results of statistical consideration the followings have been clarified.

1. As pointed out by M. Fleischer, after the studies by V. M. Goldschmidt nearly all of the investigators have agreed that sphalerite from low temperature deposits tends to be higher in germanium than those from mesothermal or high temperature deposits but there are some exceptions. This was also supported as a general trend by the present study. However, it is found that in the case of low temperature deposits germanium is concentrated only in Kurokō and Kurokō type ore deposits which have special shape and condition of formation (Example, Sphalerite from Kamikita mine, Ge 10–250 ppm, mean 104ppm) and not in the other types of epithermal veins in which germanium content is less than 5 ppm in almost all samples.

2. In the contact-metasomatic ore deposits germanium is concentrated in skarns and poor in sulfides. It is found as shown below, that there is some relation between germanium contents in skarn minerals and their sequence of mineralization, and that germanium tends to concentrate in the later stage of skarnization, especially in lievrite (Example, Lievrite from Ryūō, No. 2 mine, Ge 12–70 ppm, mean 35 ppm)

Germanium content \longrightarrow higher

Wollastonite, Garnet < Hedenbergite, Ferrotremolite < Lievrite

Sequence of mineralization \longrightarrow Later

Although it is reported that the marcasite of the latest mineralization shows remarkably high contents of germanium at the Obira and Toroku mines, Miyazaki prefecture (Example, Marcasite from Toroku mine, Ge 20—100 ppm, mean 65 ppm), such high concentration has not been detected in marcasites from the other contact-metasomatic ore deposits. It can be said that these cases are exceptions, and marcasite has rarely been found in the contact-metasomatic ore deposits in Japan.

3. In Kurokō and Kurokō type ore deposits and Masutomi mine (Special vein, enargite is main mineral, enargite, Ge 70—500 ppm, mean 364 ppm), where high concentrations of germanium have been detected, it is found that elements, such as As, Sb, Ga, Mo, Tl and (W), vapour pressure of halides of which is high, also show high concentration.

4. There is distinct difference of germanium contents in different sulfides. General trend of germanium contents in sulfides is as follows.

Germanium content \longrightarrow higher

Pyrite < Chalcopyrite < Sphalerite, Enargite

Germanium is concentrated in sulfides which have the tetrahedral covalent bonds such as sphalerite, enargite and chalcopyrite, while pyrite which has the octahedral covalent bonds shows poor germanium content. Galena which has different type of covalent bonding contains no germanium.

As described above, distributions of germanium in metallic ore deposits are different characteristically according to shapes and conditions of formation of deposits and properties of minerals. Germanium is very movable in the process of formation of ore depositions as its halide is volatile. The two factors, i. e. concentrating and capturing of volatiles, are necessary to concentrate germanium in ore deposit. On this basis, it is possible to explain systematically the behaviors of germanium in metallic sulfides ore deposits as follows.

Kurokō and Kurokō type ore deposits are formed in a rapid rate near the surface of the earth under the impermeable shale. This condition is beneficial for the concentration and capture of germanium. On the other hand the shape of vein deposits has disadvantage to capture volatiles, which results in low concentration of germanium. In the contact-metasomatic ore deposits, germanium is first separated from main chalcophile elements and then concentrated and captured into the skarns which are formed in the earlier stage of mineralization than sulfides.

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付ける。

- 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. Geological & 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 203 号

種村光郎：愛知県瀬戸地域の粘土および珪砂鈹床の地質学的鈹物学的研究，1963

第 204 号

Mizuno, A. : Paleogene and early Neogene molluscan faunae in west Japan, 1964

第 205 号

Ishiwada, Y. : Benthonic foraminifera off the Pacific coast of Japan referred to biostratigraphy
of the Kazusa group, 1964

第 206 号

稲井信雄：九州におけるダムサイト基盤の地質学的研究，1964

第 207 号

Mizuno, A. : Summary of the Paleogene molluscan faunas in north Japan, 1964

REPORT, GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

No. 203

Tanemura, M. : Geological and mineralogical studies of clay and silica sand deposits in Seto
district, Aichi prefecture, 1963 (in Japanese with English abstract)

No. 204

Mizuno, A. : Paleogene and early Neogene molluscan faunae in west Japan, 1964 (in English)

No. 205

Ishiwada, Y. : Benthonic foraminifera off the Pacific coast of Japan referred to biostratigraphy
of the Kazusa group, 1964 (in English)

No. 206

Inai, N. : A geological study on the bed rock of dam sites in Kyushu, 1964 (in Japanese with
English abstract)

No. 207

Mizuno, A. : Summary of the Paleogene molluscan faunas in north Japan, 1964 (in English)

硫化金属鉱床に伴なうゲルマニウムの地球化学的研究

安藤 厚

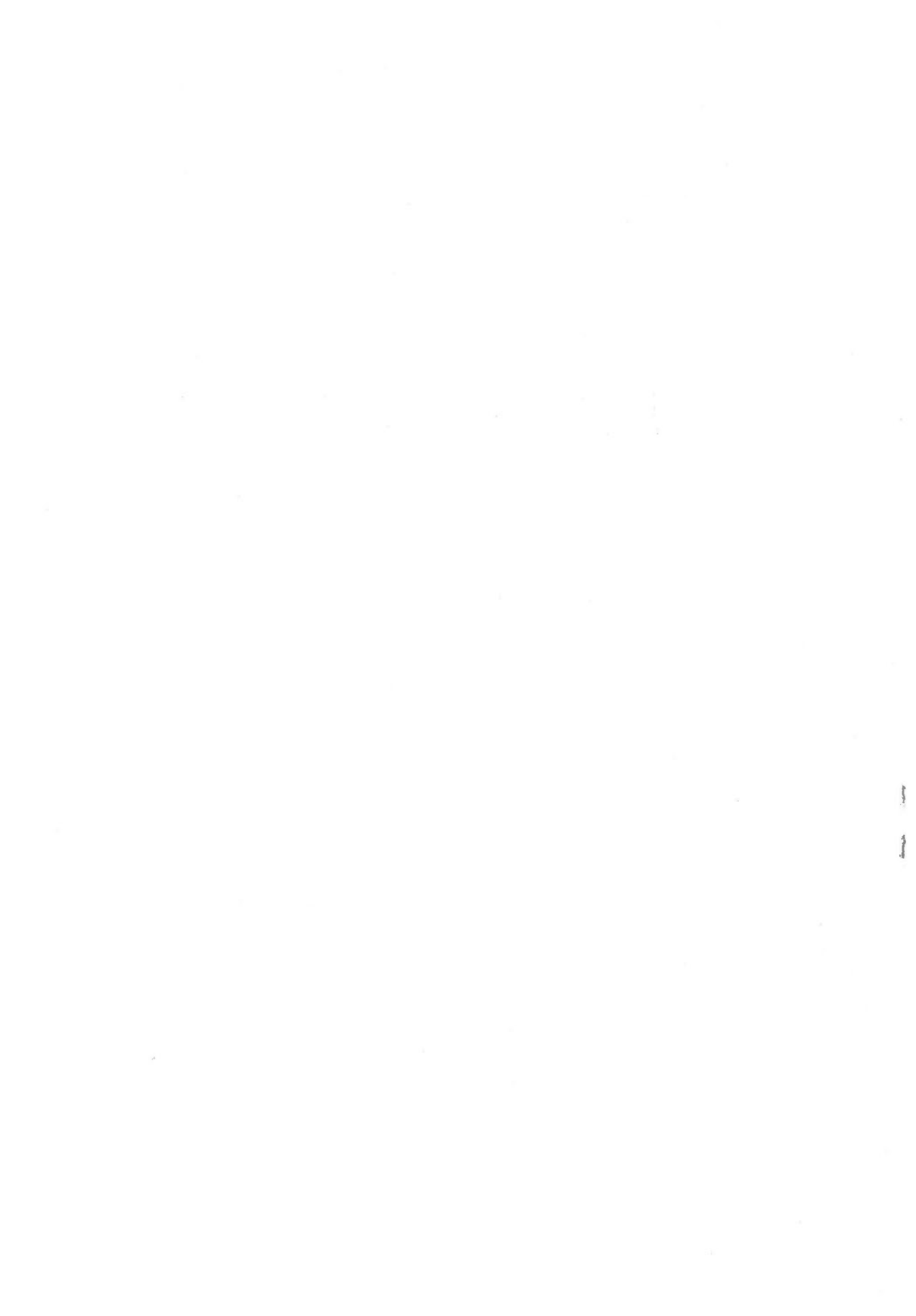
地質調査所報告, No. 208, p. 1~74, 1964

21 illus., 15 tab.

本邦の硫化金属鉱床におけるゲルマニウムの分布を体系的に明らかにするため主要硫化鉱床 266 カ所, 3,163 試料について, 主として分光分析の手段によりゲルマニウムその他の微量成分の定量を行ない, 次のような諸点について統計的な考察を行なった。1. 硫化諸鉱物中のゲルマニウム含量と, 鉱床の形態および生成条件との関係 2. 接触交代鉱床のスカム諸鉱物中のゲルマニウム含量と生成順序との関係 3. ゲルマニウムとその他の微量成分との関係。

その結果, 硫化諸鉱物中のゲルマニウム含量は, 鉱床の形態および生成条件の相違によつて, 特長的にも異なることが明らかとなつた。

546.289 : 550.4 : 553.3/.4



昭和39年12月4日印刷

昭和39年12月10日発行

工業技術院地質調査所

印刷者 小林 銀 二

印刷所 泰成印刷株式会社

A. f. VI.

REPORT No. 208

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Masatsugu SAITO, Director

**GEOCHEMISTRY OF GERMANIUM IN
THE METALLIC SULFIDES ORE
DEPOSITS IN JAPAN**

By

Atushi ANDO

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-chō, Kawasaki-shi, Japan

1964

地質調報

Rept. Geol. Surv. J.

No. 208, 1964