

方鉛鉱の微量成分について

—東北日本内帯および西南北海道鉛床区の方鉛鉱—

高橋 清* 伊藤 司郎*

Minor Constituents in Galena

—Galenas from Inner Northeast Japan and Southwest
Hokkaido Metallogenic Provinces—

by

Kiyoshi Takahashi & Shirō Itō

Abstract

About 200 galena crystals from many metallic ore deposits distributed in the Inner Northeast Japan and Southwest Hokkaido Metallogenic Provinces, both of which are the so-called "green tuff" area, are analysed spectrochemically.

The geochemical behavior of minor elements in galena is discussed on the basis of these data.

Sb, Ag and Bi are the most abundant minor elements in galena, and As, Sn, Tl, Cd, Se, Te also are often present.

1) Compared to the distribution of frequency of minor elements in galena presented in Fleischer's summary (1955), the galenas investigated in this study contain higher Bi and lower Sb and Ag. This probably due to the fact that most of the ore deposits in these provinces are of epithermal type.

2) Galena crystals from xenothermal deposits and vein type deposits in granitic rocks show a high amount of Ag and Sb and contain Sn, while those from epithermal deposits show a low amount of these elements.

3) The inter-relations between each minor element in galenas investigated in this study are compared with the result obtained from galenas in the British Isles by Shazly et al. (1957).

The most important difference in these two cases is that only galenas from high temperature deposits contain Bi in the case of the British Isles, while almost all galenas contain Bi, irrespective of genetical differences in the case of these two provinces.

4) The relations between Ag-Sb and Ag-Bi, are schematically shown in the diagrams.

5) In the case of the Oppu mine, Aomori prefecture, which is a xenothermal deposit, galena crystals of the early stage contain a high amount of Bi, while those of the later stage contain a high amount of Ag and Sb and almost no Bi. This suggests that the amount of minor elements in galena varies according to the mineralization stage.

* 技術部

はしがき

東北日本内帯鉛床区 (いわゆるグリーンタフ地域) およびこれに連なる西南北海道鉛床区に数多く分布する諸鉛床の成因解明の一手段として、鉛床中に最も普通に産する鉛石鉛物 (黄鉄鉛・黄銅鉛・閃亜鉛鉛・方鉛鉛) 中の微量成分の分布・挙動についての地球化学的考察を、その鉛石研究とあわせて行なってきたが、¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾本報告ではこれら諸鉛床の方鉛鉛約 200 個について微量成分の分析を行ない、さらにこの結果を統計し、種々の地球化学的問題について検討を行なった。

1. 研究史

方鉛鉛の微量成分の研究は硫化鉛物の中では、閃亜鉛鉛・黄鉄鉛について古くから数多く行なわれており、資源の立場から、あるいは結晶化学的問題について、あるいは鉛床の成因的な問題に関連して多くの論議が行なわれてきた。

方鉛鉛の微量成分としては、Sb・Ag・Bi が最も普通に入り得る元素とされ、As・Sn・Tl・Cd・Se・Te がこれに次いでいる。

これらの諸元素は、方鉛鉛の主成分元素である Pb および S との結晶化学的類似性、すなわち原子価・イオン半径・共有結合半径などの類似性、あるいは方鉛鉛の元素間の結合形式が完全なイオン結合ではなく共有結合、金属結合との関連を考えざるを得ないこと、また方鉛鉛の物理的性質などの諸条件が重なり合つて、微量成分と

第 1 表

	Ionic radius (A)		Covalent radius(A)	Metallic radius(A)
	Valence	Radius		
Sb	+3	0.76	1.41	
AS	+3	0.58	1.21	
	+5	0.46	—	
Bi	+3	0.96	1.46	1.82
Cd	+2	0.97	1.48	
Pb	+2	1.20	1.46	1.74
Se	-2	1.98	1.17	
S	-2	1.84	1.04	
Te	-2	2.21	1.37	
Ag	+1	1.26	1.53	1.44
Sn	+2	0.93	1.42	
	+4	0.71	1.40	
Tl	+1	1.47	1.47	1.71
	+3	0.95	1.47	

From Ahrens¹⁾ (1952) and Pauling (1940)¹⁴⁾

して方鉛鉛中に入るのであろうと説明されている。(Ross, Ahrens)

これら微量成分元素のイオン半径などについて第 1 表に示す。

方鉛鉛の微量成分と鉛床との関連性、主として生成温度との関係についての論議は、Goldschmidt, Oftedal¹²⁾¹³⁾, Schroll¹⁶⁾¹⁷⁾, Tischendorf²²⁾, Hoehne⁷⁾ などにより主として欧州各地の諸鉛床産の方鉛鉛について、また牟田邦彦⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾ は本邦の主として九州産方鉛鉛について行なわれている。すなわち方鉛鉛中の Sb・Ag・Bi の含量および挙動が中心となり Sn がこれについている。

(1) Sb

大部分の方鉛鉛は Sb を多かれ少なかれ含有しており、鉛床との関連性については Schroll¹⁷⁾, Tischendorf²²⁾ などにより、方鉛鉛の生成温度が高ければ高 Sb 含量を示し、温度の低下とともに Sb 含量も減少する。また Sb 含量は Ag 含量と正の相関を示すと述べられている。Shazly ら¹⁹⁾ は、英国 (British Isles) の諸鉛鉛についての多くの方鉛鉛の分析結果を示しているが、これを解析すると上記の論議とほぼ同様の結果が得られる。

(2) Ag

方鉛鉛の微量成分の分析法は、主として分光分析法によるため (Ag の検出限界値 1ppm) もあるが、ほとんど全試料に Ag は検出されている。Schroll, Tischendorf らは、Sb とほぼ同様の結論を導き、さらに Ag は Bi と相関することをあわせて述べている。

(3) Bi

Bi は方鉛鉛中では Sb・Ag ほどの頻出度はないが、鉛床との関連性については最も多くの論議がなされている。Schroll, Shazly らはいずれも鉛床と関連のある侵入岩の周辺に鉛床で最も岩体に近い高温生成鉛床で、方鉛鉛の Bi 含量は最高値を示し、岩体より離れるに従い Bi 含量は漸減すると述べている。これについて Oftedal らは、高 Bi, 高 Ag 含量の方鉛鉛では Matildite (Ag Bi₂) の離溶を考え、Leutwein, Herrmann⁸⁾ (1954) により実証された。また Ag および Bi の八面体面への吸着についても多くの論議がある。

(4) その他 (Sn・Tl・Se・Te など)

方鉛鉛の Sn 含量については Oftedal の Norway 産の方鉛鉛および Hoehne による Saxony, Czechoslovakia 産の方鉛鉛の論議で、高温生成鉛床の方鉛鉛で Sn 含量が高いことを示し、牟田も同様の結論を得ている。

Tl は高 Bi 方鉛鉛で、含量が高く、特に Bi 含量 1% 以上の方鉛鉛ではその Tl 含量は (100~500 ppm) を示すことを述べているが、あまり鉛床との関連についての

論議はない。

Se・Te についての分析個数は、他の Ag・Sb・Bi などの微量成分にくらべて著しく少なく、鉱床との関連性について論ぜられるまでに至っていない。しかし PbS—PbSe (clausthalite)⁹⁾、PbS—PbTe (altaite) の同形異像から Se・Te は方鉛鉱の普通の成分と考えられている。Ofstedal らの結果は、その含量と鉱床との関係はあまり認められず、高 Se あるいは高 Te 含量を示すのは、いずれも地域的特徴であろうとしている。

このように方鉛鉱では、Sb・Ag・Bi について多くの研究が行なわれているが、最近ではさらに Pb の同位元素組成との関係にまで論議が進められてきた⁹⁾。

2. 試料の採取・分離および分析法

鉱石試料は、地質調査所標本室、鉱床部に保存されている試料、著者らにより採取されたもの、稀元素 (Ge など) 調査で収集されたもの等をあわせて使用した。

鉱石試料よりの方鉛鉱の分離は、粉碎後粒度を揃え、これを鉱石鉱物別に大別し、さらに粒度を細かくして双眼顕微鏡下で単離した。この方法で単離困難な試料については、粒度をそろえこれを電磁式鉱物分離器にかけさらにアイソダイナミックセパレーターを使用して方鉛鉱の単離を行なった。一部試料は微細な不純物の存在のために完全に単離することができなかつたが、分析結果の考察のさい、Cu・Zn を目安にして除外した。

単離試料は瑪瑙乳鉢で -200 メッシュとし、NaCl を 1:1 (重量比) に加え充分に混合し分析試料とした。

分析法はすでに述べたので詳述しないが、概略次の通りである。

使用分光器は、Jaco Ebert 3.4m Stigmatic Grating Spectrograph で、主として 2nd order (分解能 2.54 Å/mm) を、一部 1st order (分解能 5.08 Å/mm) を用いた。

発光および撮影方法は下記の通りである。

発光法	陽極層永続弧光
電圧	200 volts d.c.
電流	8.0±0.2 amperes
露出時間	90秒
スリット幅	²⁰ / _{1,000} mm
電極	日立 "Special" 黒鉛電極
電極形態	陽極: 直径 2.4 mm, 深さ 6 mm の中央孔 陰極: 120° に削り尖らす
使用乾板	Kodak-No. 1 Plate.
現像条件	D-19, 3分

主として 7 段式ステップフィルター使用
撮影した乾板の所定分析線は、理学電機製自記式マイ

クロフォトメータで黒化度を測定記録した。

分析には特定の内部標準物質を加えず、方鉛鉱の主成分である Pb のスペクトル線を内部標準線として分析線と比較した。次の表は各元素の使用分析線および定量限界値を示す。

分析線 A	Pb 内部標準線 A	定量限界 ppm
As 2349.84	Pb 2332.426	80
Sb 2311.469		50
Sb 2528.535		25
Bi 2897.975		25
Bi 3067.716	Pb 3240.192	5
Cd 2288.018	Pb 2332.426	10
Ag 3382.891	Pb 3240.192	1
Tl 2767.87		2
Sn 2839.989		10

3. 分析結果

Se・Te は現在行なっている分光分析法では定量分析を行なうことが困難なので除外した。

4. 結果の考察

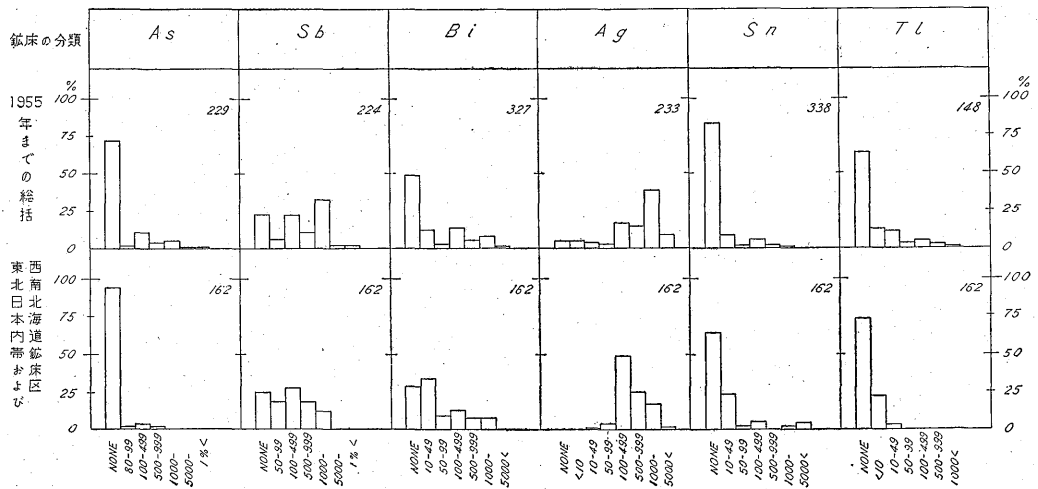
4.1 方鉛鉱微量成分の頻度分布

硫化鉱物の微量成分の研究はきわめて多く、特に閃亜鉛鉱の例が最も多いが、方鉛鉱の分析結果も数百を数えている。M. Fleischer⁸⁾ によつて纏められた方鉛鉱の微量成分の結果と、本研究で行なわれた結果との比較を第 1 図に示す。Ag・Sb・Bi・Sn・Tl のみについての比較であるが、その頻度分布はやや異なっている。すなわち東北日本内帯および西南北海道鉱床区の方鉛鉱は Fleischer の総括結果にくらべて、Sb・Ag 含量が一般に低く、Bi 頻度がやや高い。Sn・Tl については類似した頻度分布を示している。

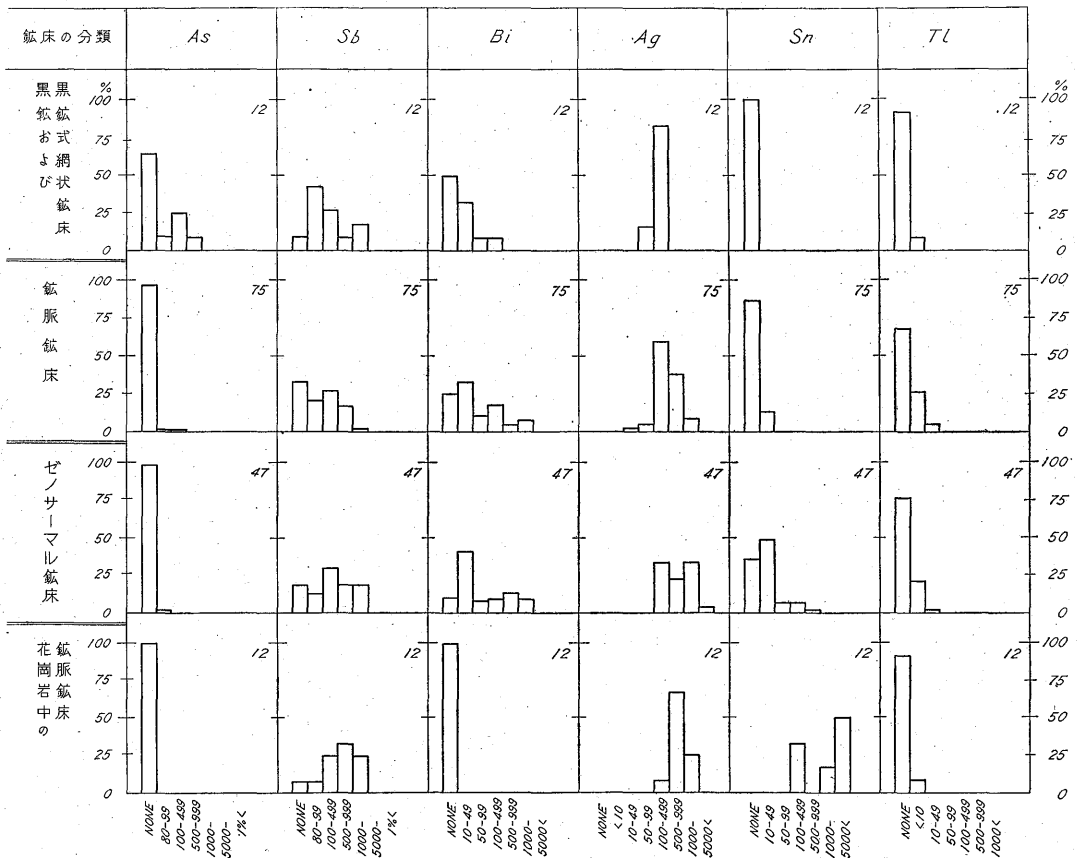
Sb および Ag 含量の低いことは後述するように、取り扱った東北日本内帯および西南北海道鉱床区に分布する多くの鉱床は、ほとんどが浅成低温型鉱床であり、中～高温型鉱床がきわめて稀であることに基因している。また Bi 頻度が高いことはこれら鉱床区で特徴的であり、これまでの研究で述べられているように中～高温型鉱床の方鉛鉱で高 Bi 含量を示すとは限らない。すなわち低温型鉱床でも、Bi は不規則に方鉛鉱に入り高含 Bi 方鉛鉱を産している。これら高含 Bi 方鉛鉱にのみ Tl は含まれる。

4.2 鉱床の形態別の頻度分布

東北日本内帯および西南北海道鉱床区の諸鉱床は、新第三紀中新世の火成活動に伴う後火山作用により生成



第1図 方鉛鉱の微量成分頻度分布図 (ppm)
Histograms for minor constituents in galena from the world (Fleischer's summary, 1955), and INE Japan and SW Hokkaido Metallogenetic provinces



第2図 鉄床の分類別、方鉛鉱の微量成分頻度分布図 (東北日本内帯および西南北海道鉱床区) (ppm)
Histograms for minor constituents in galena from various types of ore deposits in INE Japan and SW Hokkaido Metallogenetic provinces

したもので、その特徴となつている黒鉛鉱床をはじめいずれも浅成鉱床である。近年、鉱床調査や鉱石研究が進むにつれて、これらの鉱床の中で浅所高温の条件で生成されたと考えられるいわゆる Xenothermal 鉱床が発見されてきた。

鉱床の形態別の分類として、黒鉛または黒鉛式 鉱床 (Black ore)・低温型鉱脈鉱床 (Epithermal 型網状および鉱脈鉱床)・Xenothermal 型鉱脈鉱床に分け、さらに当区内にいくつか存在する花崗岩中の鉱脈鉱床 (Hypothermal 型鉱脈鉱床、山形県本朝日・鳥原など) をつけ加えて、方鉛鉱の微量成分の頻度分布図をつくつた (第2図)。

鉱床の分類は黒鉛鉱床・網状および低温型鉱脈鉱床・Xenothermal 型鉱脈鉱床としたが、このうち Xenothermal 鉱床は鉱床中に高温生成鉱物 (輝蒼鉛鉱・磁硫鉄鉱・黄錫鉱・磁鉄鉱など) が発見され、組織としては鉛石鉱物に高温型構造 (閃亜鉛鉱中で規則正しく配列する懸滴状黄銅鉱・黄銅鉱中の星状閃亜鉛鉱・懸滴状黄銅鉱中でのキューバナイト様鉱物の葉片状溶離等) がみいだされた鉱床をいい、鉱脈および網状鉱床はこれら特徴を示さない鉱床と分類した。しかしこれらのうちで鉛石研究、鉱床調査の結果なお Xenothermal 鉱床の中に入る鉱床発見の可能性もある。また花崗岩中の鉱脈鉱床は、その鉛化作用が新第三紀のものかどうか不明であるが、その鉛石鉱物の共生関係などから周辺の鉱床のそれに近いので、一応分類の中に含めた。この多くのものは鉛石鉱物の組織は高温型構造をもっている。

第2図の頻度分布図で目立つことは Xenothermal 鉱床および花崗岩中の鉱脈鉱床で Sn の頻度分布が著しく高いことであり、また Sb・Ag もこれらの鉱床でやや高くなっている。

Bi は Xenothermal 鉱床の方鉛鉱でやや頻度が高いが、花崗岩中の鉱脈鉱床では全く認められない。

Xenothermal 鉱床では一つの鉱脈中に低温型—中温型—高温型鉛石鉱物の共生を特徴とするか (尾太・足尾など)、鉱床の脈により低温生成脈、高温生成脈の共存 (大泉など) する特徴をもっているために、これらの鉱床産の方鉛鉱は微量成分についても変化に富み、そのために頻度分布図は横に拡がったやや明瞭でない分布図をつくるのであろう。

Bi は花崗岩中の鉱脈鉱床を除いては、黒鉛鉱床で頻出度が低いが、網状および鉱脈鉱床、Xenothermal 鉱床のいずれにもほぼ同じ程度に分布している。閃亜鉛鉱・黄銅鉱の場合ほど著しくないが、方鉛鉱でも高温生成とは考えられない場合でも、Bi 含量が高い場合が多く、

個々の鉱床の例を検討してみてもそのはいり方は不規則である。東北日本内帯と西南北海道鉱床区の方鉛鉱とでは、前者ではるかに Bi の頻度は高い。

Bi 含量が鉱床の形式の別なく硫化鉛物中に高く、鉛石鉱物として時に蒼鉛物を産することは他の鉱床区の浅成鉱床ではあまり例をみず、東北日本内帯鉱床区の大 きな特徴となるのではなからうか。

Tl は鉱床の形式別にはほぼ同様の頻度分布を示すが花崗岩中の鉱脈鉱床で Bi を含まないにもかかわらず Tl を含むのを除いて、他では高 Bi 方鉛鉱で Tl は高い。

方鉛鉱中の Sn 含量は、Ofstedal,¹⁹⁾ Hoehne²⁰⁾ などの例や九州産の方鉛鉱についての半田の報告などは高一中温生成鉱床のもので高含量を示すことを明らかにしているが、当鉱床区の方鉛鉱でも Sn の頻度分布は、Xenothermal 鉱床や花崗岩中の鉱脈鉱床^{註1)}で著しく高い。

4.3 方鉛鉱の微量成分相互の関係

方鉛鉱の微量成分のうち現在まで鉱床と関連のあると考えられてきた Sb・Ag・Bi などについて各元素含有量の関係を東北日本内帯および西南北海道鉱床区の方鉛鉱について検討し、Shazly (1957)¹⁸⁾ らの British Isles の方鉛鉱の分析結果を解析して比較してみた。

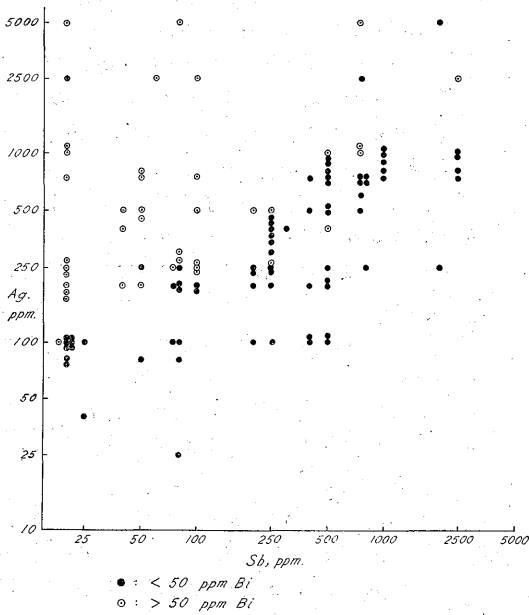
(1) Ag—Sb との関係

方鉛鉱中 Ag・Sb の関係について、東北日本内帯および西南北海道鉱床区と、British Isles のものについて関係図をつくつて比較してみると (第3、4図)、British Isles の方鉛鉱では、Ag と Sb とはほぼ正の相関関係を示し、しかも鉱床の生成の条件によつて、同生的成因のものから低温鉱床、中・高温鉱床と生成温度の上昇とともに Ag・Sb 含量は増し、Tischendorf, Schroll らの結論と一致している。

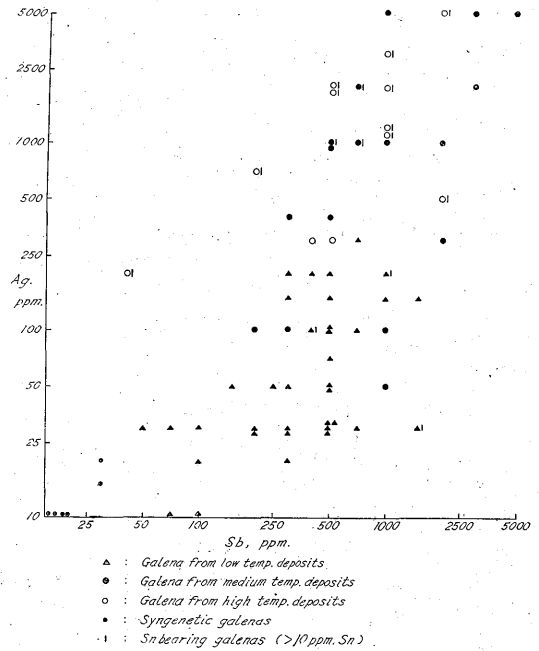
ところがわれわれの取り扱つた鉱床区の方鉛鉱では、Ag 含量が高く Sb 含量の低い部分にも数多く点示されて、一見、Ag と Sb との関係は複雑となつているが、頻度分布の問題で明らかにしたように、両鉱床区の方鉛鉱では Bi の頻度が一般に高く、Bi は Ag と正の相関を示すので、50ppm 以上の Bi を含有する方鉛鉱をそれ以外の (<50ppm Bi) 方鉛鉱と区別して点示すると、第3図で Ag—Sb 関係を複雑化した高 Ag—低 Sb 部に分布するのはほとんどこの高含 Bi 方鉛鉱の分類にはいり Bi を含まない方鉛鉱では、British Isles の方鉛鉱と同様にほぼ正の相関を示している。

このように高含 Bi 方鉛鉱はとりあつた両鉱床区

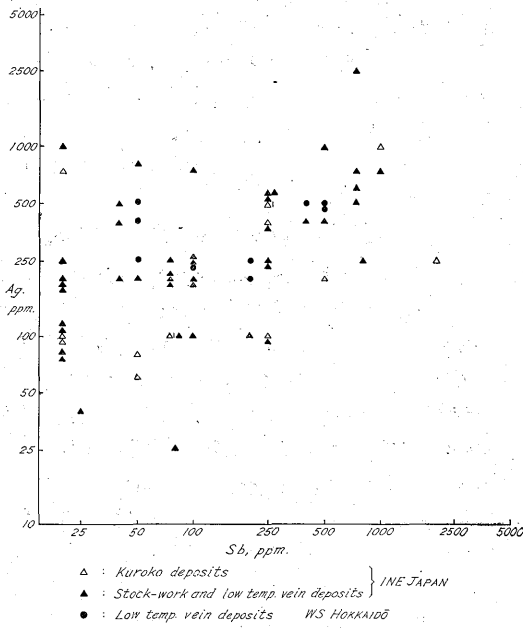
註1) 大平山花崗岩中の鉱脈鉱床である大石嶽鉱山では方鉛鉱と共生する錫石 (錫石を方鉛鉱が交代している) を産している。—高橋—



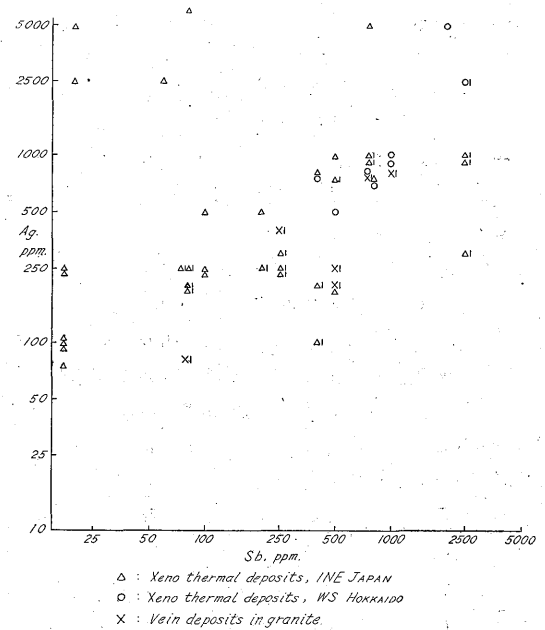
第3図 方鉛鉱の Ag, Sb 含量の関係(東北日本内帯および
西南北海道鉱床区)
Ag-Sb diagram in galena from INE Japan and
SW Hokkaido Metallogenic provinces



第4図 方鉛鉱の Ag, Sb 含量の関係
Ag-Sb diagram in galena from British Isles
(Shazly et al., 1957)



第5図 鉱床の分類別, 方鉛鉱の Ag, Sb 含量の関係(東北
日本内帯および西南北海道鉱床区)-I
Ag-Sb diagram in galena from the low
temperature deposits



第6図 鉱床の分類別, 方鉛鉱の Ag, Sb 含量の関係-II
Ag-Sb diagram in galena from the medi-
um-high temperature deposits

では、鉛床の形式とはあまり関係なく産出し、当鉛床区で低温生成と考えられる鉛床に蒼鉛鉱物を産することともに、これら鉛床区の特徴となつている。

次にこれら方鉛鉱の Ag—Sb 関係を各鉛床の形式別に分類し点示した (第5, 6図)。

鉛床別の結果でも明らかなように含 Bi 方鉛鉱は、鉛床の形式とはあまり関係がないことがわかる。Ag—Sb 関係と鉛床との関係は、British Isles の場合ほど明瞭ではないが、Xenothermal 鉛床の方鉛鉱は一般に Ag, Sb 含量がその他にくらべてやや高い。

本邦の他の鉛床区での中—高温型鉛床産の方鉛鉱では一般に Bi をあまり含まず、Ag, Sb 含量が著しく高い点とくらべると、東北日本内帯、西南北海道鉛床区の Xenothermal 鉛床ではこの特徴が顕著ではない。

しかしこれらの鉛床産の方鉛鉱が含 Sn である点では一致している。

(2) Ag と Bi との関係

方鉛鉱中の Ag と Bi との関係については、結晶化学的な面からあるいは鉛床の成因的問題と関連して多くの論議がある。特に八面体方鉛鉱と Bi 含量および蒼鉛鉱物との関係についての論議が多い。すなわち方鉛鉱の八面体面の成長の過程で蒼鉛鉱物が薄膜状に集合し、そのために八面体方鉛鉱は高 Bi 含量を示すと論ぜられている。この場合蒼鉛鉱物は Matildite (Ag Bi S₂) のよう

な Ag と Bi との硫化鉛物である場合が多い。しかもこれら蒼鉛鉱物は高温で安定であるとされ、高 Bi 含量を示す方鉛鉱は高温生成と考えられてきた。Schroll, Tischendorf, Shazly らの結果はいずれもこれを実証している。

ところが東北日本内帯および西南北海道鉛床区の方鉛鉱では、鉛床の形式とはほとんど無関係に Bi を含有し他の例と大分おもむきを異にしている。Ag—Sb 関係図にならつて、当鉛床区と British Isles の方鉛鉱との Ag—Bi 図をつくると第7, 8図のようである。

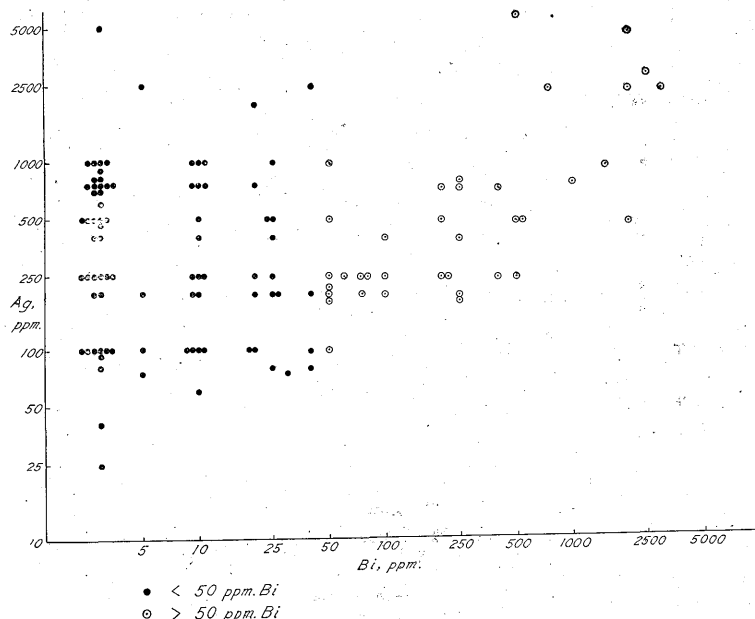
British Isles の方鉛鉱は、高温生成鉛床 (いわゆる magma near な鉛床) 産のものに限つて含 Bi であるが、東北日本内帯および西南北海道鉛床区ではそうではない。しかし含 Bi 方鉛鉱についてみれば、Ag, Bi はほぼ正の相関がみられる。

このようにグリーンタフ地域に分布する諸鉛床の方鉛鉱が含 Bi であることは、これら鉛床の成因的問題と大きな関係をもつ可能性がある。

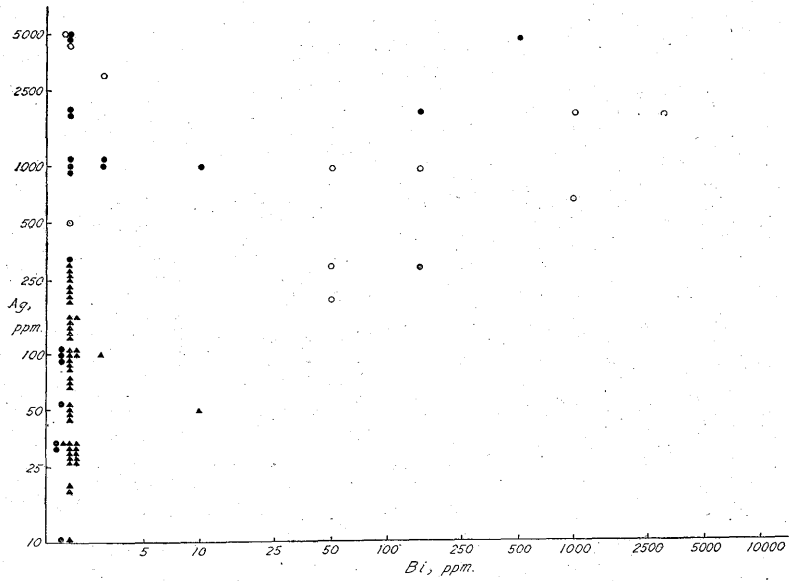
鉛床の形式別に Ag—Bi 図をつくつてみると Xenothermal 鉛床でやや Ag, Bi が高含量を示すことがわかる (第9, 10図)。

(3) Ag と Bi + Sb との関係

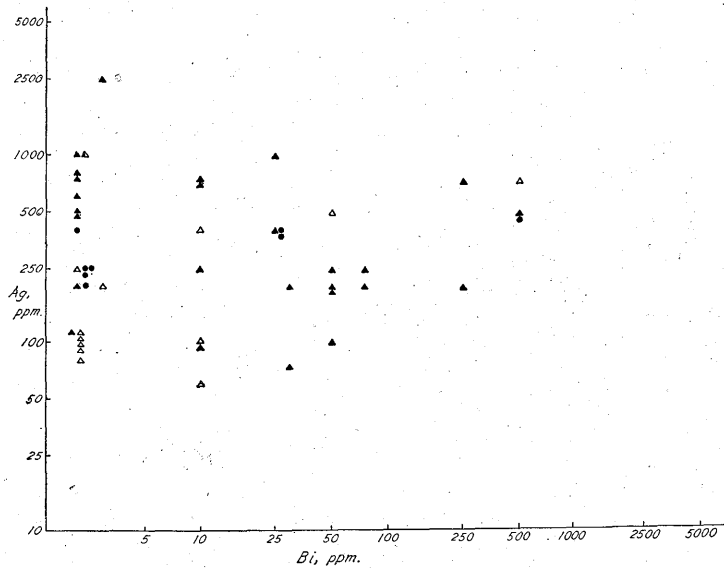
方鉛鉱中の Ag 含量は Sb 含量および Bi 含量ともに正の相関を示すことが明らかであるので、Ag と (Bi+



第7図 方鉛鉱のAg, Bi 含量の関係 (東北日本内帯および西南北海道鉛床区)
Ag-Bi diagram in galena from INE Japan and SW Hokkaido Metallogenetic provinces

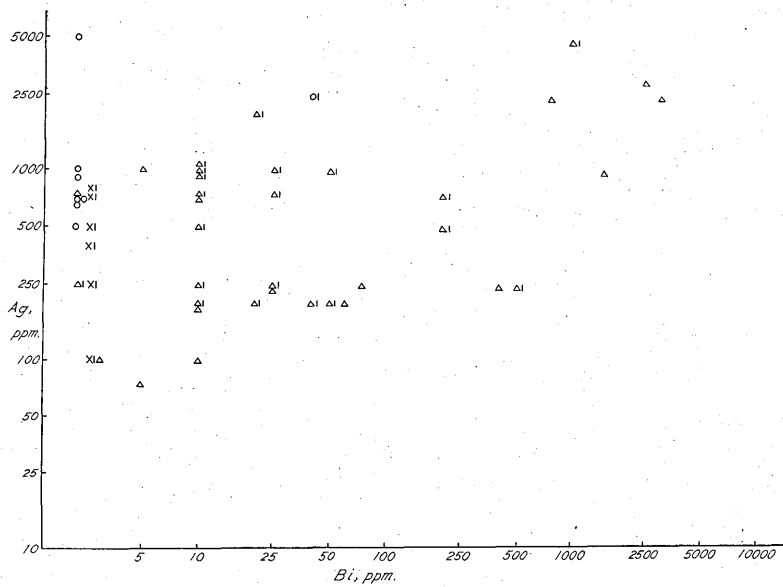


第8図 方鉛鉱の Ag, Bi 含量の関係
Ag-Bi diagram in galena from British Isles

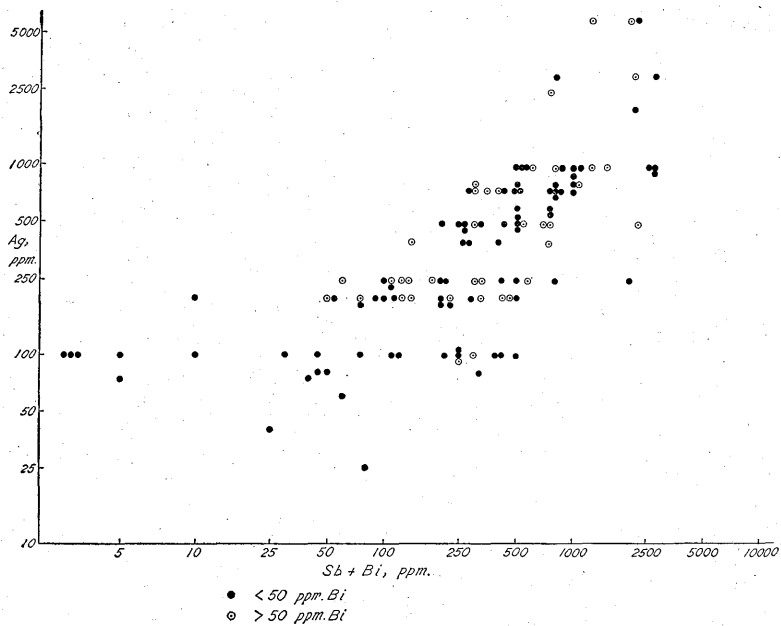


第9図 鉛床の分類別, 方鉛鉱の Ag, Bi 含量の関係
(東北日本内帯および西北海道鉛床区)-I (凡例は第5図参照)
Ag-Bi diagram in galena from the low temperature deposits

方鉛鉱の微量元素について (高橋 清・伊藤司郎)



第 10 図 鉱床の分類別, 方鉛鉱の Ag, Bi 含量の関係-II
(凡例は第 6 図参照)
Ag-Bi diagram in galena from the medium-high
temperature deposits



● < 50 ppm.Bi
○ > 50 ppm.Bi
第 11 図 方鉛鉱の Ag, (Sb+Bi) 含量の関係 (東北日本内帯
および西南北海道鉱床区)
Ag-Sb+Bi diagram in galena from INE Japan
and SW Hokkaido Metallogenetic provinces

地質調査所月報(第12巻第10号)

第2表 方鉛鉱中の微量成分の分析結果(ppm)

青森県・岩手県

No.	Locality	Type	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ag	Tl	Mo	Co	Cd
1	(青森) 舟打MA-15	Ep. v.	—	2,000	—	—	—	—	40	800	—	—	—	—
2	// SA-1		—	200	10	—	—	—	25	200	—	—	—	—
3	// SA-4		—	500	250	—	—	—	10	250	5	—	—	10
4	// SA-5		—	800	50	—	—	—	10	400	—	—	—	25
5	SA-6		—	800	100	—	—	—	20	500	2	—	—	10
6	SA-8		—	400	80	—	—	—	—	250	—	—	—	10
1	(岩手) 鶯合森	Ep. v.	—	100	200	—	—	—	10	400	5	80	—	15

秋田県

1	芦内(秋田)	Ep. v.	—	50	10	—	—	—	—	500	—	—	—	10
2	松葉-1	Ep. v.	—	—	10	—	—	—	—	250	—	—	—	10
3	-6		—	25	800	—	—	—	—	800	—	10	—	40
4	-10		—	100	—	—	—	—	—	200	—	—	—	—
5	-11		—	—	1,000	—	—	—	—	1,000	—	—	—	40
6	-13		—	25	500	—	—	—	—	600	—	5	—	—
7	-14		—	50	500	—	—	—	—	800	—	7	—	—
8	鉛山-1	Ep. v.	—	25	—	—	—	—	—	200	—	—	—	10
9	-3		—	—	40	—	—	—	—	250	—	—	—	—
10	-5		—	—	250	—	5	—	—	400	—	—	—	10
11	-6		—	—	500	—	—	—	—	800	—	—	—	25
12	-8		—	40	2,500	—	5	—	—	1,000	2	—	—	80
13	-16		—	—	1,000	—	—	—	—	1,000	5	—	—	10
14*	大石嶽-307	v. in Gr.	—	800	—	—	5	80	5,000	800	—	—	—	20
15*	-238A		—	400	—	—	10	50	5,000	800	—	—	—	20
16*	-122A		—	—	—	—	7	100	5,000	1,000	—	—	—	10
17*	-122	v. in Gr.	—	250	—	—	10	200	5,000	800	—	—	—	40
18*	-173		—	1,000	—	—	5	40	5,000	800	—	—	—	10
19*	-B		—	2,000	—	—	2	50	5,000	2,000	—	—	—	20
20	金山沢	Ep. v.	—	50	—	—	—	—	10	250	—	—	—	10
21	宮田又-2'	Ep. v.	—	40	100	—	—	—	—	400	2	—	—	—
22	-6		—	50	250	—	—	—	—	800	5	—	—	—
23	阿仁-7	Ep. v.	—	100	25	—	—	—	—	200	—	—	—	15
24	-14		—	80	40	—	—	—	—	80	—	—	—	15
25	-19		—	250	80	—	—	—	—	250	2	—	—	40
26	佐山-1	Ep. v.	—	400	250	—	—	—	—	500	5	—	—	25
27	太良 MAK-8	X.	—	400	20	—	7	—	25	500	—	—	—	—
28	MAK85		—	2,500	—	—	—	—	40	750	—	—	—	20
29	旭台 MAK-6	Ep. v.	—	500	1,000	—	—	—	—	800	10	—	—	—
30	光沢 MAK43	Ep. v.	800	500	25	—	—	—	—	80	—	—	—	—
31	小坂 MAK63	B.	100	40	—	—	—	—	—	50	—	—	—	25
32	荒川 MAK32	Ep. v.	—	50	10	—	—	—	—	200	—	—	—	20
33	尾去沢 MAK91	Ep. v.	—	250	10	—	—	—	—	100	—	—	—	10
34	立又 MAK98	X.	80	1,000	100	—	—	—	250	1,500	—	—	—	10
35	MAK104		—	3,000	20	—	—	—	400	800	—	—	—	20

方鉛鉱の微量成分について (高橋 清・伊藤司郎)

No.	Locality	Type	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ag	Tl	Mo	Co	Cd
36	相内 SAK2	B.	800	2,500	20	—	—	—	—	250	—	25	—	15
37	花輪 36	B.	—	500	—	—	—	—	—	150	—	20	—	25
38	太平-2	Ep. v.	—	80	—	—	3	—	—	25	—	25	—	10

* 大石嶽鉱山の方鉛鉱は、錫石と共生している。別紙報告の予定。

山形県

1	吉野-20	B.	200	1,000	20	—	5	—	—	400	—	—	—	40
2	-21		80	80	—	—	—	—	—	200	—	—	—	10
3	南沢-3	B.	—	250	10	—	3	—	—	100	—	—	—	20
4	-4		100	200	—	—	—	—	—	100	—	—	—	25
5	-5		—	50	—	—	—	—	—	80	—	—	—	—
6	岳谷 MY25	B.	—	50	10	—	—	—	—	100	—	—	—	25
7	MY29		—	200	—	—	—	—	—	200	—	—	—	25
8	MY32		—	80	250	—	—	—	—	400	2	—	—	10
9	月山沢 MY8	Ep. v.	—	800	—	—	—	20	400	750	2	—	—	10
10	富倉 -1A	Ep. v.	—	80	10	—	—	—	—	400	—	—	—	10
11	本朝日-1	v. in Gr.	—	80	—	—	—	40	2,000	250	—	—	—	25
12	-3		—	500	—	—	—	25	2,500	500	—	—	—	5
13	-5		—	500	—	—	—	—	200	800	—	—	—	40
14	-7		—	250	—	—	—	—	200	1,000	—	—	—	—
15	島原-1	v. in Gr.	—	1,000	—	—	—	—	200	750	—	—	—	5
16	八谷-1	Ep. v. (X.)	—	500	—	—	—	—	250	100	—	—	—	—
17	小山	Ep. v.	—	50	40	—	—	—	—	180	—	—	—	80
18	三治	Ep. v.	—	40	—	—	—	—	—	150	—	—	—	150
19	陸合	Ep. v.	—	500	—	—	—	—	—	250	—	—	—	250
20	村山	Ep. v.	—	40	80	—	—	—	—	400	—	—	—	150
21	長井-1	Ep. v.	—	25	—	—	—	—	—	40	—	—	—	—
22	大朝日-1	Ep. v.	—	800	—	—	—	—	—	250	2	—	—	20
23	宝沢-8	Ep. v.	—	100	200	—	—	—	—	250	—	—	—	40
24	中ノ沢-1	Ep. v.	—	50	250	—	—	—	—	200	—	—	—	10
25	宝沢-8	Ep. v.	—	40	2,000	—	—	—	—	500	5	—	—	20
26	白川-1	Ep. v.	—	100	200	—	—	—	—	250	—	—	—	—
27	台山-4	Ep. v.	—	—	250	—	—	—	—	200	—	—	—	—
28	-5		—	—	100	—	—	—	—	250	—	5	—	—
29	日正-11	X.	—	250	250	—	—	—	—	500	—	—	—	—
30	-12		—	1,000	100	—	—	—	20	2,500	—	—	—	—
31	-23		—	800	25	—	—	—	10	1,000	—	—	—	—
32	-29		—	2,500	400	—	—	—	25	2,500	—	—	—	—

福島県

1	八総	Ep. v.	—	—	10	—	—	—	—	100	1	2	—	—
2	木戸-3		—	20	25	—	—	—	—	80	3	2	—	—
3	木戸-6		—	25	20	—	—	—	—	100	1	—	—	—
4	木戸-16		—	—	1,500	—	—	—	—	1,000	15	—	—	—
5	赤-64		—	—	—	—	—	—	—	100	5	2	—	25
6	高箕-2	Ep. v.	—	200	—	—	—	—	—	250	—	—	—	40
7	-10		—	50	80	—	—	—	—	400	—	—	—	10
8	-16		—	25	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—

地質調査所月報 (第12卷 第10号)

No.	Locality	Type	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ag	Tl	Mo	Co	Cd
8	諏訪	Ep. v.	—	500	50	—	7	—	—	800	—	—	—	20
9	黒岩-4	Ep. v.	—	100	—	—	—	—	—	250	—	—	—	—
10	鈍子岩 MF-3	Ep. v.	—	250	40	—	—	—	—	100	—	—	—	—
11	長沼 MF-5	Ep. v.	—	800	10	—	—	—	—	80	—	—	—	—

新潟県

1	葡萄-2	Ep. v.	—	80	10	—	—	—	—	100	—	—	—	20
2	MN-3		—	40	100	—	—	—	—	200	—	—	—	—
3	MN-8		—	80	20	—	—	—	—	200	—	—	—	10
4	MN-9		—	200	10	—	—	—	—	100	—	—	—	15
5	大木森 MN-19	Ep. v.	—	200	20	—	—	—	—	250	—	—	—	—
6	白板 MN-28	Ep. v.	—	400	10	—	—	—	—	400	—	—	—	—
7	MN-30		—	80	25	—	—	—	—	200	—	—	—	—

宮城県

1	川崎 MM-35	Ep. v.	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	10
2	北沢 MM-12	Ep. v.	—	—	50	—	—	—	—	200	—	—	—	10
3	大土森 Od-1	Ep. v.	250	1,000	—	—	—	—	10	750	10	—	—	25
4	Od-2		—	750	10	—	—	—	—	2,500	2	—	—	15
5	MM-19		—	250	—	—	—	—	—	500	5	—	—	—
6	MM-17		—	250	—	—	—	—	—	500	5	—	—	10
7	MM-16		—	500	—	—	—	—	—	800	5	—	—	—
8	細倉 MM-4	Ep. v.	—	500	—	—	—	—	—	1,000	2	—	—	25
9	杉ノ森-2	Ep. v.	—	400	—	—	—	—	—	400	—	—	—	—
10	-3		—	750	—	—	—	—	—	500	—	—	—	10
11	七ヶ宿-3	Ep. v.	—	250	40	—	10	—	—	200	—	—	—	25
12	湯ノ原-5	Ep. v.	—	80	50	—	—	—	—	100	—	7	—	—
13	細倉 MM-1	Ep. v.	—	2,500	40	—	—	—	20	1,000	—	—	—	20

註) Ep. v. : Low temperature vein deposits
 X : Xenothermal deposits
 B : Kurokō and Kurokō-type deposits
 v. in Gr. : vein deposits in granite

西南北海道

No.	Locality	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ni	Co	Mo	Ag	Tl	Cd
1	八雲-1	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	250	—	10
2	-2	—	200	—	—	—	—	—	—	—	—	200	—	—
3	-3	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	250	—	10
4	今金-1	—	50	500	—	—	—	—	—	—	—	500	—	—
5	寿都-2	—	500	—	—	—	—	—	—	—	—	500	—	—
6	寿都-3	—	800	—	—	—	—	—	—	—	—	750	—	15
7	今井本庫-1	—	500	—	—	—	—	—	—	—	—	750	—	—
8	-3	—	1,000	—	—	—	—	—	—	—	—	1,000	—	—
9	-5	—	400	—	—	—	—	—	—	—	—	750	—	—
10	-6	—	800	—	—	—	—	—	—	—	—	700	—	—
11	日鉱長万部-1	—	2,500	40	—	7	50	400	—	—	—	2,500	2	—
12	豊羽-5	—	1,000	—	—	—	—	—	—	—	—	900	—	—

方鉛鉱の微量成分について (高橋 清・伊藤司郎)

No.	Locality	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ni	Co	Mo	Ag	Tl	Cd
13	豊 宏-2	-	2,000	-	-	-	-	-	-	-	-	5,000	-	-
14	大 江-1	-	200	-	-	-	-	-	-	-	-	250	-	20
15	- 2	-	400	25	-	-	-	-	-	-	-	500	1	10
16	- 3	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	500	-	-
17	- 4	-	50	25	-	-	-	-	-	-	-	500	-	-

青森県尾太鉱山 (22) Minor Elements in Galenas from Oppu mine, Aomori Pref. (ppm)

No.	Sample number	Locality	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ag	Tl	Mo	Co	Cd
1	Op. 本-1	本坑 L-E4	-	2,500	800	-	-	5	10	50	1,000	8	-	20
2	Op. 本-3	本坑 L-W2	-	2,500	10	-	-	-	-	40	1,000	2	-	-
3	Op. 本-5	本坑 L-W8	-	2,500	20	-	-	-	-	10	500	-	-	25
4	Op. 本-8	本坑 L-W17	-	100	400	-	-	-	-	-	250	-	-	20
5	Op. 本-9	本坑 L-W20	-	100	25	-	-	5	-	-	250	-	-	40
6	Op. 本-10	本坑 L-W23	-	50	1,000	-	-	-	-	800	5	-	-	40
7	Op. -1	中段 本坑 L-W19	-	-	750	-	-	-	-	-	2,500	8	-	10
8	Op. -1'	"	-	40	75	-	-	-	-	-	250	-	-	20
9	Op. -1 ₂	"	-	-	600	-	-	-	-	-	1,000	5	-	25
10	Op. -2	上 2L-W26	-	40	10	-	-	-	-	-	100	-	-	-
11	Op. -4	上 2L-W37	-	2,500	10	-	-	-	-	10	1,000	-	-	10
12	Op. -7	上 4L-W19	-	-	60	-	-	-	-	-	250	-	-	10
13	Op. -8	上 4L-W19	-	75	500	-	-	-	-	10	250	-	-	15
14	Op. -10	上 4L-W19	-	500	10	-	-	-	-	-	750	-	-	-
15	Op. -13	上 5L-W21	-	-	10	-	-	-	-	-	100	-	-	20
16	Op. -14	中段 3L-W19	-	40	2,500	-	-	-	10	5,000	10	-	-	-
17	Op. -15	上 中段 2L-W11	-	-	5	-	-	-	-	75	-	-	-	-
18	Op. -下3	下 2L-W9	-	500	10	-	-	-	-	10	1,000	-	-	15
19	Op. -下4	下 2L-W11	-	750	500	-	-	-	-	75	1,000	-	-	20
20	Op. -下10	下 2L-E1	-	500	10	-	-	10	-	500	-	-	-	-
21	Op. -下15	下 3L-W5	-	-	10	-	-	-	-	100	-	-	-	10
22	Op. -下16	下 引立 3L-W11	-	750	50	-	-	-	-	75	1,000	5	-	40

Analyst: K. Takahashi

山形県大泉鉱山 (15) Minor Constituents in Galenas from Oizumi mine

No.	Locality	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ni	Co	Mo	Tl	Cd	Ag
62	O - 1	-	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	500
63	O - 3	-	60	3,000	-	-	-	-	-	-	-	5	40	2,500
64	O - 4	-	80	-	-	-	-	10	-	-	-	-	10	250
65	O - 6	-	80	2,500	-	-	-	-	-	-	-	7	25	5,000
66	O - 8	-	400	25	-	-	-	40	-	-	-	-	15	100
67	O - 9	-	80	10	-	-	-	15	-	-	-	-	20	200
68	O - 10	-	200	10	-	-	-	25	-	-	-	-	20	250
69	O - 11	-	250	10	-	-	-	20	-	-	-	-	20	250
70	O - 12	-	400	50	-	-	-	20	-	-	-	-	15	200
71	O - 18	-	500	200	-	-	-	10	-	-	-	1	20	500
72	O - 34	-	250	25	-	-	-	15	-	-	-	-	20	300

No.	Locality	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ni	Co	Mo	Tl	Cd	Ag
73	○ — 51	—	100	200	—	—	—	15	—	—	—	—	20	500
74	○ — 54	—	800	10	—	—	—	10	—	—	—	—	15	750
75	314m v.*	—	80	20	—	—	—	20	—	—	—	—	10	200
76	314m v.	—	250	10	—	—	—	25	—	—	—	—	10	250

* No.75 : Galena in druse
 An asterisk indicates that, the element was present amount less than the sensitivity.
 Analyst : K. Takahashi

Sb) との関係図をつくると第11図のようになる。

(4) これらのまとめ

取り扱った方鉛鉱中には、数多くの高含 Bi 方鉛鉱があるために複雑ではあるが、微量成分と鉱床の成因の形態との関係は一般に次の通りになる。

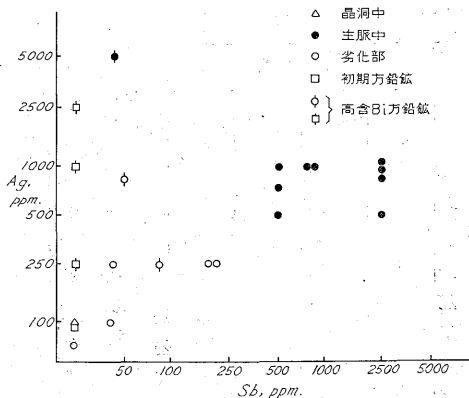
鉱床の形態	As	Sb	Bi	Ag	Sn
黒 鉱 鉱 床	±	++	±	+	—
網状および鉱脈鉱床	—	+	+	++	—
Xenothermal 鉱床	—	++++	+(+)	+++	++
花崗岩中の鉱脈鉱床	—	+++	—	+++	+++

このうち Bi の挙動は繰り返述べるように不規則であつて、高含 Bi 方鉛鉱で 1~20ppm の範囲内に検出され、Sn は Xenothermal 鉱床および花崗岩中の鉱脈鉱床の方鉛鉱で高含量を示す。

4.4 尾太鉱山の例

東北日本内帯および西北海道鉱床区の方鉛鉱についての一般的な事実について述べたが、一つの鉱床区の同一鉱脈中の方鉛鉱についての検討を行なうための例として青森県尾太鉱山を挙げた。

尾太鉱山の硫化鉱物の微量成分については高橋・砂川・大津 (1960) により詳述しているので、鉱床・地質などに

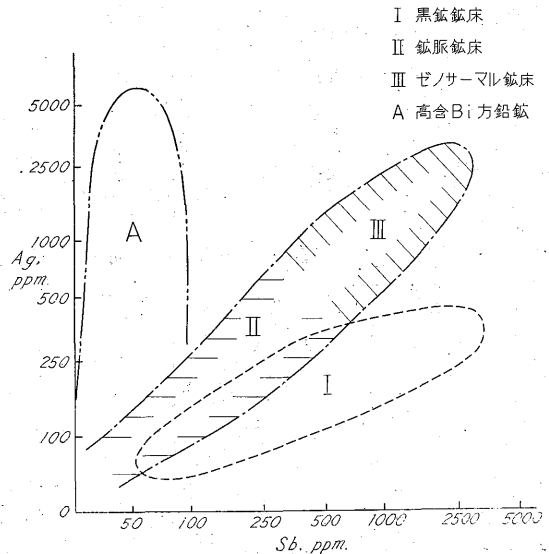


第12図 尾太鉱山産方鉛鉱の Ag-Sb 含量の関係
 Ag-Sb diagram in galena from Oppu mine, Aomori prefecture

ついては略すが、方鉛鉱は低温型組織をもつ鉱石鉱物と共生する初期鉱化作用により晶出したものと、主脈を形成し、しかも高温型組織をもつ鉱石鉱物と共生する後期晶出のものに大別される。これら2種の方鉛鉱について Ag-Sb 関係図(第12図)をつくると、図より明らかなように初期晶出の方鉛鉱は、低 Sb 含量で、高い Bi 含量を示すが、後者は、ほとんど Bi を含まず、Ag, Sb 含量ともに高含量の中~高温型の特徴を示している。

尾太鉱山の鉱床は、いわゆる Xenothermal 鉱床であるために、このように高 Ag-Sb 方鉛鉱と、高 Bi 方鉛鉱とが鉱化作用の時期のちがいはあるが共存している。

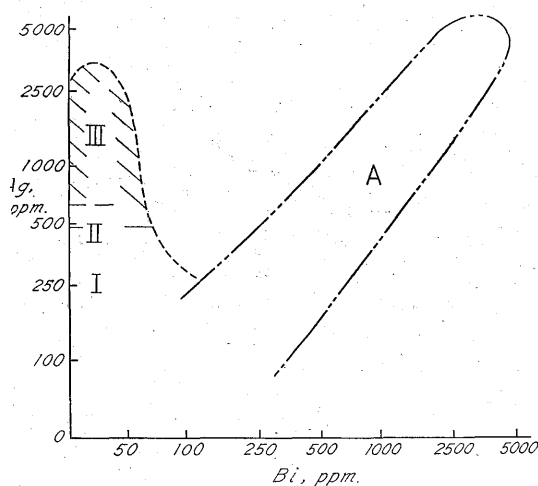
一般に一つの鉱床中では、特に同じ鉱脈中では、比較的成分の相似た方鉛鉱を産することが多い。また Xenothermal 鉱床を除いては、脈のちがいによりその成分を異にすることはあまり例が多くない。



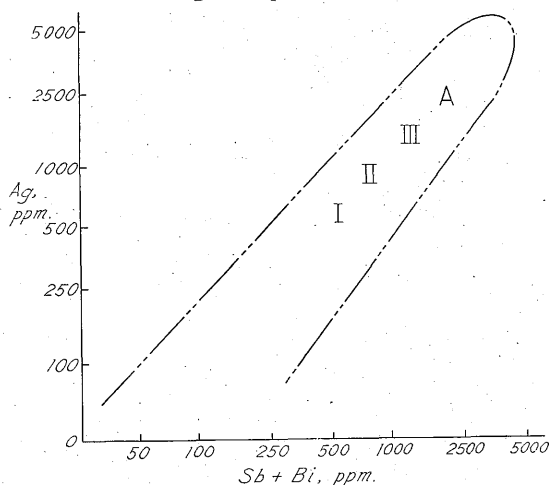
第13図 a 方鉛鉱の Ag-Sb 関係図 (東北日本内帯および西北海道鉱床区)

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

Schematic profiles of Ag-Sb diagrams in galena from INE Japan and SW Hokkaido Metallogenic provinces



第 13 図 b 方鉛鉱の Ag-Bi 関係図 (東北日本内帯および西
 北海道鉱床区)
 Schematic profiles of Ag-Bi diagrams in
 galena from INE Japan and SW Hokkaido
 Metallogenetic provinces



第 13 図 c 方鉛鉱の Ag-Sb+Bi 関係図 (東北日本内帯およ
 び西北海道鉱床区)
 Schematic profiles of Ag-Sb+Bi diagr-
 ams in galena from INE Japan and SW
 Hokkaido Metallogenetic provinces

5. むすび

東北日本内帯および西北海道鉱床区に数多く分布する諸鉱床の方鉛鉱中の微量成分を分析し、種々の地球化学的検討を行なった。

(1) 方鉛鉱の微量成分の頻度分布は、当鉱床区の方鉛鉱が、他の例 (Fleischer, (1955) による) にくらべて Bi に富み、Sb および Ag の分布がやや低含量部にあることを示している。

(2) 鉱床の形態別の分布は、Xenothermal 鉱床および花崗岩中の鉱脈鉱床で、Ag・Sb 含量が高くまた Sn

を含むが、他の低温型鉱床ではこれらの分布は低含量部にある。

(3) 方鉛鉱の微量成分相互の関係を当鉱床区と British Isles の例とで比較した。特に大きな相違は British Isles では高温生成鉱床産の方鉛鉱のみが含 Bi であるが、当鉱床区では、ほとんど鉱床の成因の形態と無関係に含 Bi である。

(4) これらの関係 (Ag-Sb, Ag-Bi, Ag-Sb+Bi) を模式的にまとめると、次のとおりである (第 13 図)。

(5) 鉱床内の例として、Xenothermal 鉱床と考えられている青森県尾太鉱山を挙げた。

(6) これら両鉱床区の諸鉱床の成因と高含 Bi 方鉛鉱との関係はなお不明であるが、興味ある問題である。

(昭和 35 年 10 月稿)

文 献

- 1) Ahrens, L.H.: The use of ionization potentials, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, I, Vol. 2, p. 155~169, 1952; II, Vol. 3, p. 1~29, 1953.
- 2) Cahen, L., Eberhardt, P., Geiss, J., Houtermans, F. G., Jedwal, J., & Singer, P.: On a correlation between the common lead model age and the trace-element content of galenas, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 14, p. 134~149, 1958.
- 3) Fleischer, M.: Minor elements in some sulfide minerals, *Econ. Geol.*, Vol. 50, Anniversary Vol., p. 970~1024, 1955.
- 4) Hegemann, F. und Leybold, C.: Eine spektroskopische Analysenmethode zur schnellen quantitativen Bestimmung der Spurenelemente im Bleiglanz, *Zeitschr für Erzbergbau u. Metallhüttenwesen*, Vol. 6, p. 175~180, 1953.
- 5) Hegemann, F. und Sybel, C. von: Bestimmung der Spurenelemente im Bleiglanz, *Metall* Vol. 9, p. 91~96, 1955.
- 6) Heier, K.: Clausthalite and selenium-bearing galena in Norway, *Norsk. Geol. Tids.*, Vol. 32, p. 228~231, 1953.
- 7) Hoehne, K.: Quantitativ chemische und erzkroskopische Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn, und Wismut in vorwiegend schlesischen Bleiglanzen, *Chemie der Erde*, Vol. 9, p. 209~268, 1934.
- 8) Leutwein, F. und Herrmann, A. G.: Kristallchemische und geochemische Untersuchun-

- gen über Vorkommen und Verteilung des Wismuts im Bleiglanz der kiesigblehenden Formation des Freiburger Gangreviers, *Geologie*, Vol.3, p. 1039~1056, 1954
- 9) 牟田邦彦: 対馬における鉛・亜鉛鉱床産鉱物中の微量成分について (特に方鉛鉱について), *地質学雑誌*, Vol. 59, No. 694, p. 332, 1953
- 10) 牟田邦彦: 錫の地球化学, *九州鉱山誌*, Vol. 23, p. 505, 1955
- 11) 牟田邦彦: 九州産方鉛鉱中の Sn の分布, *九州鉱山誌*, Vol. 25, p. 229, 1957
- 12) Oftedal, I.: On the occurrence of tin in Norwegian minerals, *Norsk Geol. Tids.*, Vol. 19, p. 314~325, 1939
- 13) Oftedal, I.: Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zinkblände-führender Vorkommen, *Norsk. Videnskap. Akad. Skrifter, Mat.-Naturwiss. Kl.*, No. 8, 1940
- 14) Pauling, L.: The nature of the chemical bond and the structures of molecules and crystals, Ithaca, Cornell Univ. Press, p. 450, 1940
- 15) Ross, V.: Geochemistry, crystal structure and mineralogy of the sulfides, *Econ. Geol.*, Vol. 52, p. 755, 1957
- 16) Schroll, E.: Spurenelementparagenese (Mikroparagenese) ostalpiner Bleiglanze, *Osterr. Akad. Wiss. Anz. math.-naturw. Kl.*, p. 6~12, 1951
- 17) Schroll, E.: Über das Vorkommen einiger Spurenelemente in Blei-Zink-Erzen der ostalpinen Metallproving, *Tschermaks Mineralog. petrog. Mitt.*, Vol. 5, p. 183~208, 1955
- 18) Shazly, E. M., Webb, J. S., & Williams, D.: Trace elements in sphalerites, galenas and associated minerals from British Isles, *Bull. Inst. Mining Met. Trans.*, Vol. 66, p. 241~271, 1957
- 19) 高橋清・砂川一郎・大津秀夫: 青森県尾太鉱山の硫化鉱物中の微量成分について, *地質調査所報告*, No. 189, 1961
- 20) 高橋清・砂川一郎・大津秀夫・安藤 厚: 東北日本内帯鉱床区における硫化鉱物中の微量元素に関する地球化学的研究 [I], *鉱山地質*, Vol. 8, p. 57, 1958
- 21) 高橋清・田母神(伊藤)司郎・大津秀夫: 東北日本内帯鉱床区における硫化鉱物中の微量元素に関する地球化学的研究 [II], *鉱山地質*, Vol. 9, p. 32, 1959
- 22) Tischendorf, G.: Paragenetische und tektonische Untersuchungen auf Gangen des fluorbarytischen Bleiformation Freibergs, *Freiberger Forschungshefte Vol. C*, 18, p. 1~129, 1955