

山形県大泉鉱山硫化鉱物中の微量成分について

高橋 清* 大津 秀夫** 伊藤 司郎*

Minor Elements in Sulfide Minerals from Oizumi Mine, Yamagata Prefecture

by

Kiyoshi Takahashi, Hideo Otsu & Shirō Itō

Abstract

Minor elements in 58 sphalerites, 19 chalcopyrites, 15 galenas and 6 pyrites of various occurrences in the main lode of the Oizumi mine are analysed quantitatively by spectrochemical method.

The results are discussed on the basis of ore genesis. The deposits of the Oizumi mine belong to the Inner Northeast Japan Metallogenic Province, so-called "Green tuff region", where mineralization took place in the Late Tertiary age and the ore deposits belong to the "subvulkanisch" type of the H. Schneiderhöhn's classification.

The ore deposits of the Oizumi mine consist of several fissure-filling Pb-Zn-rhodochrosite veins. The vein system is as follows :

- | | | |
|---------------------------------|-----------------|-------------|
| 1) Daidoko vein | EW 70~90°N | Early stage |
| 2) 314m vein | NS 50~70°E | |
| 3) Nishinomata and Shinsei vein | N 30~50°W, 60°N | Later stage |

The Daidoko and the 314m veins are main working veins of the mine. The main ore minerals of these veins are sphalerite, galena, chalcopyrite, and pyrite. However, in the former vein, pyrrhotite, magnetite, stannite, bismuthinite, and native bismuth occur as minor ore minerals, while only bismuth minerals rarely occur in the latter vein. Gangue minerals are quartz, chlorite, calcite, siderite and rhodochrosite.

It has been clarified from the result of the present study that ;

1) Sphalerites and chalcopyrites from the Daidoko vein show high contents of In, Sn, Bi, Co and low contents of Ge and Ga, which are characteristic behaviours of minor elements in these minerals from high temperature deposits. The minerals in the 314m vein contain only Bi and Co. The mineral parageneses in the Daidoko vein show coexistence of high and low temperature types, while those in the 314m vein show low temperature type.

2) The relation between the distribution of minor elements in sulfide minerals and the stage of vein formation in this mine can be explained by the fractional precipitation of the minor elements during the crystallization of host minerals from ore solution.

3) The contour lines of minor element contents in sulfide minerals of the similar occurrences in the same vein are in good accordance with those of Cu and Zn grades. This suggests one possibility of knowing the directions of ore fluid from a distribution map of minor elements.

Therefore, it is clear that both high and low temperature deposits coexist together in the Oizumi mine; the former is the Daidoko vein in which mineral parageneses as well as minor element behaviours show high temperature type and the latter is the 314m vein where such characters have not been observed. This fact clearly shows that the veins in this mine are formed under "Xenothermal" conditions.

* 技術部
** 鉱床部

1. ま え が き

大泉鉱山は東北日本内帯鉱床区の西南縁に存在する浅熱水性銅・鉛・亜鉛・菱マンガン鉱脈型鉱床からなる。

東北日本内帯鉱床区および西南北海道鉱床区に分布する数多くの鉱床中の硫化鉱物の微量成分の地球化学的研究は筆者らにより行なわれているが¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾、菱マンガン鉱を伴う銅・鉛・亜鉛鉱脈型に属する鉱床では、硫化鉱物の微量成分についても、また鉱石鉱物の組織と共生関係についても、異常な関係を示すものが2, 3発見されている^{14)註1)}。すなわち硫化鉱物の微量成分については閃亜鉛鉱・黄銅鉱中で In, Sn, Bi および Co 含量が高く、鉱石鉱物では、輝蒼鉛鉱・磁硫鉄鉱・黄錫鉱・磁鉄鉱等が発見され、組織としては、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微晶、懸滴状黄銅鉱中でのキューバナイト様鉱物の葉片状溶離が発見された。

これまで浅熱水性鉱床と考えられていたこの種の鉱床に、これらの異常性が見付けられてきたので、この型に属する大泉鉱山について、鉱床中の硫化鉱物の微量成分の地球化学的挙動を主とし、さらに鉱石鉱物の共生関係について研究した結果を報告する。

なお、硫化鉱物の単離、微量成分の分析については、高橋清・伊藤司郎があたり、鉱石鉱物の顕微鏡的観察は大津秀夫が担当した。

この研究の一部は昭和33年8月～9月、山形県東田川郡核原料資源調査の一環として行なわれた。

2. 大泉鉱山の地質および鉱床の概略

大泉鉱山は山形県東田川郡大泉村大鳥にあり、旧大鳥鉱山・西の俣鉱山・旧外平金山を含む。

現在、大日本鉱業株式会社の経営により、銅・鉛・亜鉛・硫化鉱および一部マンガン鉱を稼行している。本鉱山は鶴岡市の南方47kmに位置し、交通運搬ともに不便である。

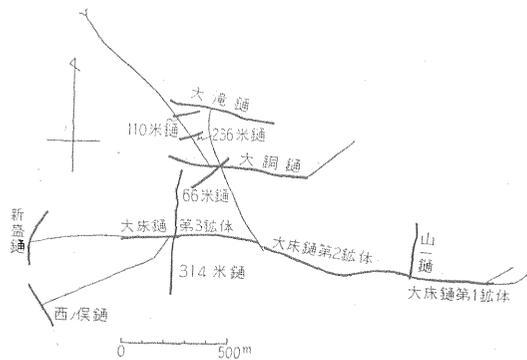
鉱床付近の一般地質は、服部富雄¹⁾によりすでに報告されているので、ここでは略記する。すなわち、本地域の基盤をなす花崗岩(東部)および、いわゆる秩父古生層(南, 西部)に囲まれた中新世台島層に属すると考えられるプロピライト・同角礫岩および凝灰岩が分布している。

註1) 東北日本内帯鉱床区の諸鉱床における異常な鉱物共生関係、組織あるいは異常な鉱物の産状については、文献¹⁴⁾の註の文献集を参照されたい。

新第三紀の含角閃石両輝石安山岩・同角礫岩・角礫凝灰岩および凝灰岩は一部変折安山岩化作用を蒙り、その後両輝石安山岩・石英粗面岩がこれを買いて岩脈または不規則岩体をなして分布する。本地域では東西系と南北系の裂かまたは断層が発達してモザイク様の構造をもち、鉱床はこの中に胚胎する熱水性裂か充填鉱床と考えられ、鉱脈の性質は東西系では主として緑泥石・石英・銅脈型と鉛・亜鉛脈型との複合鉱床であり、南北系では鉛・亜鉛脈型である。東西系では最後にこれら鉱脈をきり、主脈と平行して菱マンガン鉱の鉱化作用がみられる。西の俣・新盛鍾は菱マンガン鉱を主として石英・硫化鉱物を伴う鉱脈である。現在は主として東西系の大床鉱床および南北系の314m鍾を稼行し、西の俣・新盛鍾も一部稼行している。鉱脈の走向は東西系(大床鉱床・大鋼鍾)はほぼEW、傾斜70～90°N、南北系(314m鍾)は走向ほぼNS、傾斜50～70°Eを示す。脈幅は0.2～1mで、縞状・角礫状および晶洞状構造を示す。

これら鉱脈位置概念図を第1図に示す。

またこの本地域近傍に、新第三紀完晶質岩の存在も知られている。



第1図 大泉鉱業所坑内図
The vein system of Oizumi mine

3. 各鉱床の概略

3.1 大床鉱床

大床鉱床は旧大鳥鉱山時代から開発された鉱床で、東から第1・第2・第3鉱床からなり、第1・第2鉱床はすでにほぼ採掘済であり、現在では主として第3鉱床を稼行している。貧鉱部を挟んで断続しているが、走向延長1,200m、傾斜延長約200mである。

鉱脈の構造は、主として縞状構造を呈し、いわゆる石英-緑泥石-黄鉄鉱-黄銅鉱-赤鉄鉱脈と石英-緑泥石-閃亜鉛鉱-方鉛鉱脈の複成脈となり、東部の第1・第2

鉱床では前者が、第3鉱床では後者が優勢である。菱マンガン鉱脈は、粘土および僅かの石英、硫化鉱物を伴なって鉱床をきり、その間隙を充填し主としてその上盤側を平行に走っており、このため菱マンガン鉱で囲まれた角礫状の輪鉱が随所に見られる。

構成鉱石鉱物としては、黄鉄鉱・黄銅鉱・閃亜鉛鉱・赤鉄鉱・白鉄鉱がみられ、微量鉱物として磁硫鉄鉱・磁鉄鉱・黄錫鉱・輝蒼鉛鉱・自然蒼鉛がみられる。これら鉱石鉱物の共生関係については別に報告する。

脈石鉱物は石英・方解石・緑泥石・菱鉄鉱などであり、菱マンガン鉱は普遍的に存在している。

南北系の314m鍾とは、基点から東30m付近で交差していると推定されるが、東西走る菱マンガン鉱のみがみられ、著しく母岩は珪化作用を蒙り、閃亜鉛鉱・黄銅鉱はほとんどない。

3.2 314m 鍾

314m 鍾は走向ほぼN-S、傾斜50°~70°Eで脈の膨縮はなほだしく走向延長約400m、傾斜延長約200mで現在0m坑準(大切坑準)より上6坑準まで稼行している。脈の母岩は上4坑準以下では変朽安山岩、これより上部では角礫凝灰岩および凝灰岩を主とする。鉱脈生成前に貫入したと考えられる石英安山岩脈が脈とほぼ平行に走り、上1坑準より上部では、鉱脈中に角礫としてとりこまれている。

鉱脈の構造は主として縞状構造および石英安山岩角礫を囲む角礫状構造を示し、石英-(緑泥石)-方鉛鉱-閃亜鉛鉱・黄銅鉱脈であり、末期に僅かに硫化鉱物を伴なう石英がみられる。

構成鉱石鉱物は方鉛鉱・閃亜鉛鉱を主とし黄銅鉱・黄鉄鉱を伴なう。さらに蒼鉛鉱物について検討中である。

脈石鉱物は、石英緑泥石であり、末期石英晶洞中に僅かに炭酸塩鉱物(方解石・菱鉄鉱・菱マンガン鉱)が、晶洞硫化鉱物を覆って存在している。

3.3 西ノ俣鍾および新盛鍾

西ノ俣鍾および新盛鍾は走向N30°~50°W、傾斜60°で、石英を主とし僅かに硫化鉱物を伴なう脈であり、晶洞構造、角礫構造を示すことが多く、菱マンガン鉱脈がこの間隙を埋め脈とほぼ平行に走っている。

3.4 鉱脈の生成順序

鉱石鉱物の共生関係とその組合わせおよび鉱脈の構造などから、大泉鉱山の鉱脈の生成順序は次のように考えられる。

1. 緑泥石-黄銅鉱-黄鉄鉱脈
2. (緑泥石)-閃亜鉛鉱-方鉛鉱-黄銅鉱

の初期生成の東西系大床鍾に次いで

3. 緑泥石-閃亜鉛鉱-方鉛鉱脈

の314m 鍾の初期生成部のもの

4. 石英-赤鉄鉱-(閃亜鉛鉱・方鉛鉱)脈

が大床西の俣・新盛鍾および314m 鍾末期晶出部を占める。最後に、

5. 大床鍾・西の俣・新盛鍾をきりこれらと平行に菱マンガン鉱脈の鉱化作用があった。

4. 試料の採取、調整および分析法

試料の採取は主として、大床鍾および314m 鍾で行ない、西ノ俣・新盛鍾では採取可能な硫化鉱物濃集部でのみ採取を行なった。

硫化鉱物の分離は、鉱石を粉細大別し、さらに30~50 meshに篩別してhand pickingし、なお分離困難な試料については100~120 meshとし、アイソダイナミックセパレータを使用して分離を行なった。筆者らが“微量成分”として用いている定義としては、硫化鉱物中の結晶構造中に主要元素を置換している元素とともに、離溶体として存在する鉱物(例えば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核晶など)の構成元素も含めて考えている。

単離試料は瑪瑙乳鉢で一200 meshとし、NaClを1:1に加え充分に混合し分析試料とした。

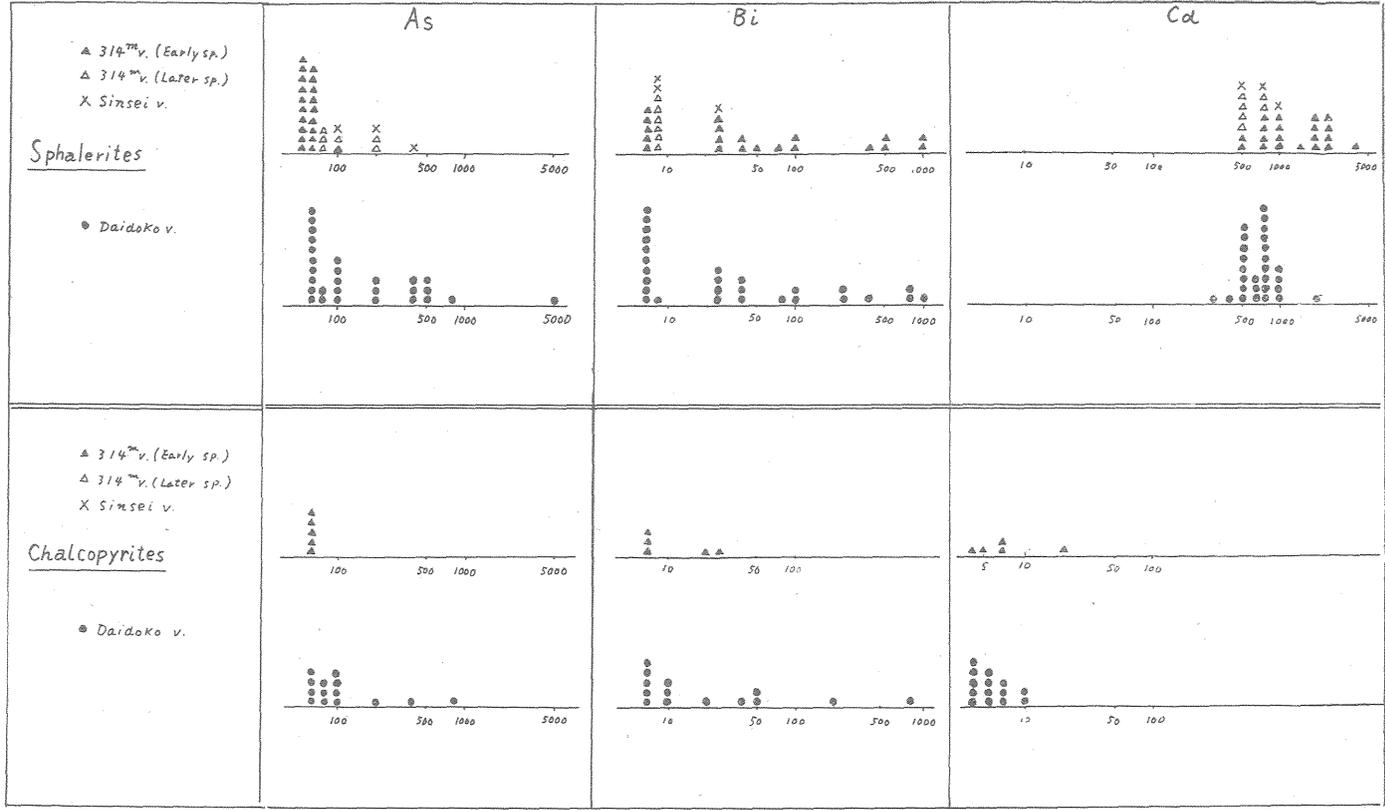
分析法はすでに述べたので、詳述しないが、概略次のとおりである。

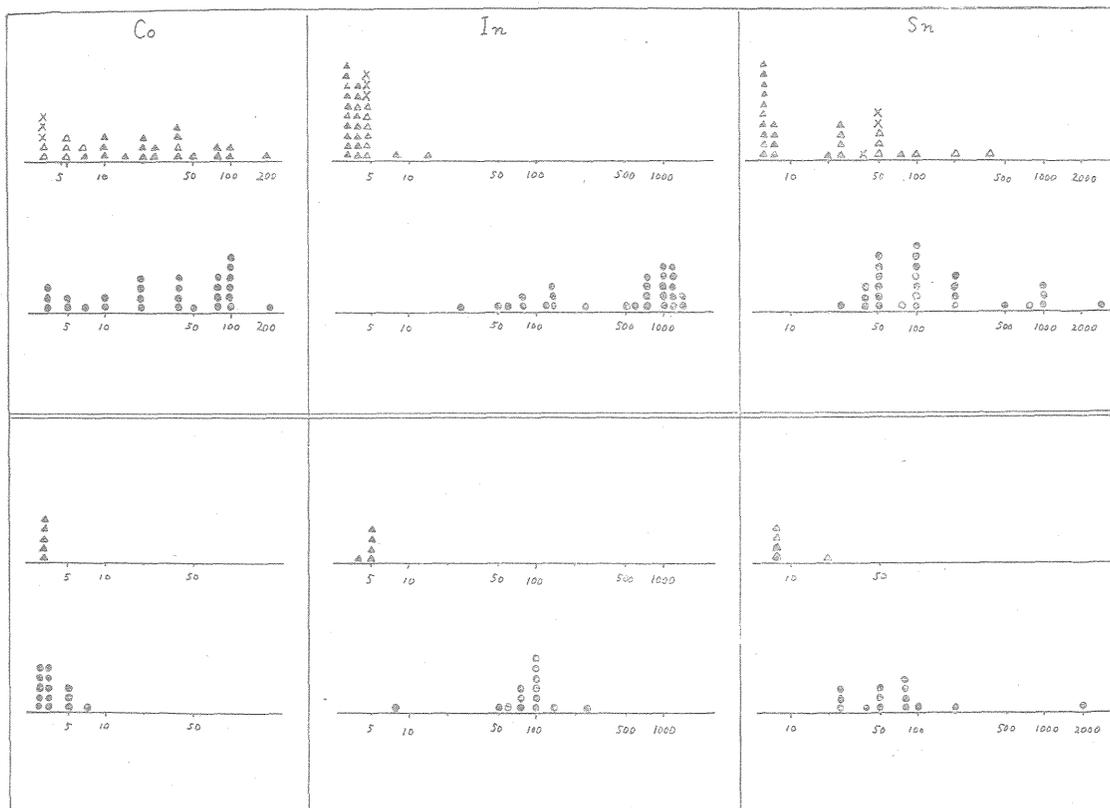
使用分光器は、JACO Ebert-type 3.4 m Stigmatic Grating Spectrographであり、主として2nd order(分解能2.54Å/mm)を、一部1st order(分解能5.08Å/mm)を用いた。

発光および撮影条件は下記のとおりである。

発 光 法	陽極層永続弧光
電 圧	200V dc
電 流	8.0 ± 0.2 A
露 出 時 間	90 秒
スリット幅	20/1,000 mm
電 極	1) National Carbon Co., "Special" Electrode 2) 日立 "Special" 電極
電 極 形 態	陽極: 直径2.4mm、深さ6mmの中央孔 陰極: 120°に削り尖らす。
使用乾板	Kodak-No. 1 Plate
現像液、時間	D-19, 3分

撮影した乾板の所定分析線は、理学電機製自記式測微光度計により、黒化度を測定記録した。





第 2 図 大泉鉱山閃亜鉛鉱および黄銅鉱の微量成分分布図

The distribution map of minor constituents in sphalerites and chalcopyrites from Oizumi mine

(前頁に続く)

地質調査所月報 (第 13 卷 第 1 号)

分析には特定の内部標準物質を加えず、それぞれの硫化鉱物の主成分である Zn, Fe, Pb の特定の線を使用して分析線と比較した。

6 個について、As, Sb, Bi, Ge, Ga, In, Sn, Ni, Co, Mo, W, Ag, Tl および Cd の分析結果を第 1 表に示す。閃亜鉛鉱中の Fe および Mn 含量は、現在検討中である。

このうち、いずれの硫化鉱物中にも Ni および W は定量限界値以下であった。

5. 分析結果

閃亜鉛鉱 57 個, 黄銅鉱 19 個, 方鉛鉱 15 個, 黄鉄鉱

第 1 表

1). Minor Constituents in Sphalerite from Oizumi Mine

(1) 314m vein

No.	Locality	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ni	Co	Mo	Ag	Tl	Cd
1	O-1 0 m-v.	—	—	100	—	3	—	—	—	40	—	40	—	1000
2	O-2 0 m-v.	—	—	1000	—	5	—	—	—	25	—	500	—	800
3	O-3 0 m-v.	—	—	400	—	5	—	—	—	50	—	50	—	2500
4	O-4 0 m-1.*	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	10	—	500
5	O-5 U1-1.	—	—	40	—	4	—	—	—	25	—	20	—	2000
6	O-6 U1-1.	—	—	1000	—	—	—	—	—	80	—	200	—	2500
7	O-7 U1-1.	—	—	500	—	5	—	—	—	80	—	200	—	2500
8	O-8 U1-1.*	200	—	—	—	5	—	400	—	5	—	20	—	500
9	O-9 U2-1.	—	—	500	—	3	—	—	—	40	—	250	—	2000
10	O-10 U2-1.*	200	—	—	—	4	—	200	—	5	—	10	—	500
11	O-11 U2-1.*	100	—	—	—	7	—	100	—	5	—	20	—	800
12	O-12 U2-1.	—	—	25	—	3	—	—	—	20	—	25	—	800
13	O-13 U3-1.	—	—	—	—	7	—	25	—	10	—	25	—	500
14	O-14 U3-1.	—	—	—	—	3	—	—	—	40	—	10	—	1000
15	O-14 U3-1.	—	—	—	—	5	—	—	—	10	50	25	—	800
16	O-15 U3-1.	—	—	100	4	3	8	20	—	7	—	80	—	500
17	O-16 U3-1.	—	—	25	—	—	—	25	—	100	—	10	—	4000
18	O-16' U3-1.*	—	—	—	—	3	—	50	—	7	20	25	—	800
19	O-17 U3-1.	—	—	25	—	3	—	25	—	200	—	80	—	2000
20	O-18 U4-1.	—	—	80	—	3	—	—	—	100	—	10	—	2500
21	O-18' U4-1.*	—	—	—	—	5	—	50	—	—	—	25	—	500
22	O-19 U5-1.	—	—	—	—	4	—	—	—	20	—	20	—	2000
23	O-20 U5-1.	—	—	40	—	4	—	—	—	20	—	40	—	1500
24	O-21 U5-1.	—	—	50	—	3	—	—	—	40	—	80	—	1000
25	O-22 U4-1.	—	—	25	5	4	—	25	—	10	—	50	—	1000
26	O-23 U5-1.	100	—	—	—	7	15	80	—	15	—	5	—	800

*No. 4, 8, 10, 11, 18, 21 : Sphalerite in druse

(2) Shinsai vein

27	O-55	100	—	—	—	3	—	40	—	—	—	5	—	800
28	O-56	400	—	—	—	7	—	50	—	—	—	40	—	1000
29	O-57	200	—	25	—	3	—	50	—	—	—	20	—	500

(3) Daidoko vein

31	O-24 U5-1.	500	—	40	—	5	600	1000	—	40	—	100	—	1000
32	O-27 L3-1.	—	—	—	—	—	120	25	—	5	—	25	—	800
33	O-28 L3-1.	500	—	800	—	5	750	1000	—	100	—	20	—	800
34	O-29 L2-1.	100	—	80	5	8	750	100	—	20	—	20	—	500

山形県大泉鉱山硫化鉱物中の微量成分について(高橋 清・大津秀夫・伊藤司郎)

35	O-30 L2-1.	—	—	1000	—	7	60	200	—	10	40	7	—	800
36	O-33 L1-1.	200	—	25	—	3	1000	50	—	80	—	20	—	1000
37	O-34 L1-1.	—	—	25	—	3	1000	40	—	80	—	20	—	800
38	O-35 L1-1.	—	—	—	—	3	1000	100	—	100	—	50	—	800
39	O-37 L1-1.	—	—	—	—	3	75	50	—	—	—	10	—	500
40	O-38 L1-1.	—	—	—	—	—	500	50	—	—	—	10	—	800
41	O-39 L1-1.	—	—	100	5	8	80	40	—	7	—	7	—	500
42	O-39' L1-1.	—	—	40	5	8	750	80	—	25	—	7	—	800
43	O-40 L1-1.	—	—	250	5	5	150	50	—	10	—	10	—	500
44	O-40' L1-1.	—	—	—	—	—	1000	100	—	40	—	25	—	500
45	O-41 0 m-1.	—	—	25	—	3	1000	50	—	80	—	20	—	500
46	O-42 0 m-1.	100	—	—	—	—	1000	100	—	5	—	50	—	300
47	O-43 0 m-1.	200	—	40	—	7	1000	200	—	100	—	7	—	500
48	O-44 0 m-1.	5000	—	400	—	4	1000	≥1000	—	40	—	10	—	2000
49	O-46 0 m-1.	400	—	—	—	3	50	500	—	—	—	10	—	800
50	O-47 0 m-1.	200	—	—	5	10	25	100	—	25	—	20	—	1000
51	O-48 0 m-1.	800	—	25	5	10	150	800	—	40	—	25	—	1000
52	O-49 0 m-1.	—	—	100	5	7	150	40	—	25	—	7	—	800
53	O-50 U3-1.	400	—	800	—	—	1000	200	—	50	—	20	—	500
54	O-51 U3-1.	100	—	—	—	4	1000	100	—	100	—	20	—	800
55	O-51' U3-1.	100	—	—	—	—	1000	50	—	200	—	50	—	800
56	O-52 U3-1.	400	—	250	—	5	250	200	—	80	—	100	—	800
57	O-53 U3-1.	100	—	—	—	3	750	100	—	100	—	7	—	800
58	O-58 U1-1.	500	—	—	10.	7	1000	1000	—	100	—	25	—	400

An asterisk indicates that the element was present amount less than the sensitivity. Analyst: Kiyoshi Takahashi

2) Minor Constituents in Chalcopyrites from Oizumi Mine

No.	Locality	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ni	Co	Mo	Ag	Tl	Cd.
77	O-1	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	40	—	20
78	O-4	—	—	—	3	—	5	25	—	—	—	50	—	—
79	O-9	—	—	25	—	—	5	—	—	—	—	50	—	5
80	O-12	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	10	—	7
81	O-19	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	40	—	7
82	O-24	100	—	50	—	—	150	40	—	—	—	80	—	5
83	O-26	100	—	—	—	—	75	50	—	—	—	10	—	—
84	O-29	400	—	20	—	—	250	200	—	5	—	20	—	5
85	O-33	—	—	—	—	—	50	25	—	—	—	25	—	7
86	O-37	200	—	10	—	—	100	80	—	5	—	25	—	7
87	O-38	80	—	—	5	—	100	50	—	—	—	20	—	10
88	O-39'	100	—	—	—	—	100	80	—	5	—	25	1	7
89	O-43	—	—	40	—	—	75	50	—	—	—	10	—	—
90	O-44	800	—	800	—	—	100	2000	—	—	—	25	—	—
91	O-45	—	—	10	—	—	75	25	—	—	—	25	—	—
92	O-46	—	—	—	5	—	60	25	—	—	—	25	—	5
93	O-50	100	—	200	—	—	100	100	—	—	—	20	1	—
94	O-51	80	—	10	—	—	100	80	—	7	—	50	—	10
95	O-52	80	—	50	—	—	8	80	—	—	—	40	—	5

An asterisk indicates that the element was present amount less than the sensitivity. Analyst: Kiyoshi Takahashi

3) 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	3000	—	—	—	—	—	—	—	5	40	2500
64	O-4	—	80	—	—	—	—	10	—	—	—	—	10	250
65	O-6	—	80	2500	—	—	—	—	—	—	—	7	25	5000
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
73	O-51	—	100	200	—	—	—	15	—	—	—	—	20	500
74	O-54	—	800	10	—	—	—	10	—	—	—	—	15	750
75	314 m-v.*	—	80	20	—	—	—	20	—	—	—	—	10	200
76	314 m-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: Kiyoshi Takahashi

4) Minor Constituents in Pyrite from Oizumi Mine

No.	Locality	As	Sb	Bi	Ge	Ga	In	Sn	Ni	Co	Mo	Ag	Tl	Cd
96	O-4	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	25	—	—
97	O-14 in side	—	—	—	—	—	—	—	—	7	—	3	—	—
98	O-14 out side	—	—	—	—	—	7	—	—	10	—	2	—	—
99	O-38	—	—	25	—	—	7	—	—	5	—	1	—	—
100	O-46	400	—	40	—	—	50	800	—	5	—	5	—	—
101	O-314 m-v.*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* No. 101: Pyrite in druse

An asterisk indicates that the element was present amount less than the sensitivity.

6. 硫化鉱物中の微量成分

大泉鉱山の鉱脈中の鉱石鉱物のうち、閃亜鉛鉱が最も普遍的に分布し、黄鉄鉱・黄銅鉱・方鉛鉱がこれについている。それゆえ、閃亜鉛鉱の微量成分の挙動に重点をおいて種々の考察を行ない、黄銅鉱・方鉛鉱および黄鉄鉱の結果をこれにつけ加えた。

硫化鉱物中の微量成分の分布挙動が鉱床の生成条件の差異に関係することはすでに述べ、また 2, 3 報告されている(10)(14)。

大泉鉱山の硫化鉱物については、次の諸点について考察を行なった。すなわち、

(1) 微量成分の鉱脈による差異

初期晶出と思われる大床鍾、中期晶出の 314m 鍾および末期晶出の 314m 鍾の晶洞部、新盛鍾の硫化鉱物の差異についての検討。

(2) 同一鉱脈中での微量成分の分布

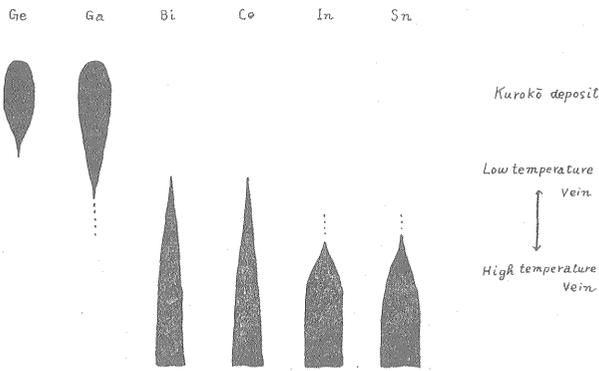
脈勢と微量成分との関係の検討を大床鍾・314m 鍾について主として行なった。

6.1 閃亜鉛鉱および黄銅鉱の微量成分の分布

閃亜鉛鉱および黄銅鉱の各微量成分の分布図(第 2 図)で示されるように、鉱脈による差異、晶出時期による差異が明らかに認められる。

すなわち鉱石鉱物として高温型鉱物の存在が認められ、かつその中に高温型構造を示す鉱石鉱物を産出する大床鉱床では、特徴的に In, Sn 含量が高く、Bi, Co 含量も高い。ところが、このような特徴を示さない 314m 鍾では In, Sn 含量は低い。さらに 314m 鍾の末期晶出の閃亜鉛鉱では Bi, Co も欠く。しかし As, Sn 含量はやや高くなっている。

閃亜鉛鉱と黄銅鉱の微量成分の挙動は、図より明らかのように、ほぼ同様の挙動を示すが、含量は黄銅鉱中で



第3図 東北日本内帯産閃亜鉛鉱の微量成分の分別沈殿模式図
Schematic profile for fractional precipitation of some trace elements into sphalerites, in the INE Japan Metallogenetic province

少ない。閃亜鉛鉱と黄銅鉱は類似の結晶構造を示し、微量成分は、Zn, Fe, Cu と diadochy により置換するほかに、共有結合半径に支配されると考えられるので、このような結果を示すのであろう。ここでは、それゆえ、主として閃亜鉛鉱について考察を行ない、黄銅鉱の結果はこれに付け加える程度とした。

鉱床中の閃亜鉛鉱の微量成分については、古くから多くの研究があり²⁾、主として微量成分の地球化学的挙動と鉱床の生成条件との関係や、これと鉱床区による差異等について論じられている。すなわち、Stoiber (1940)¹¹⁾は、低温生成の Mississippi Valley 型鉱床について閃亜鉛鉱の微量成分を検討し、低温型鉱床では、Ge, Ga 含量が高く、In, Sn 含量が低く微量成分の挙動の検討によりこれが地質温度計の役割を果すことを示唆し、その後、Warren, Thompson (1945)¹⁶⁾は西カナダ鉱床区で、Schroll (1955)⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾は東アルプスで、Shazly ら (1957)は英国の諸鉱床で、このような考えに基づいて考察している。

ところが Kullerud (1953) の FeS-ZnS 系の研究により、微量成分で地質温度計の役割を示すのは、閃亜鉛鉱の Fe および Mn 含量であるとし、この考えで Fryklund, Fletcher (1956)³⁾は Idaho の Star 鉱山の閃亜鉛鉱の微量成分の挙動を調べ、Fe, Mn 以外の微量成分は、ほとんど鉱床の生成条件とは無関係であると結論した。筆者らは、東北日本内帯鉱床区に数多く分布する熱水性鉱床中の閃亜鉛鉱の微量成分についての研究の結果 1, 2 の例外もあるが、

(1) 黒鉱鉱床では、Ge, Ga 含量が高く、In, Sn, Bi および Co 含量は低い。

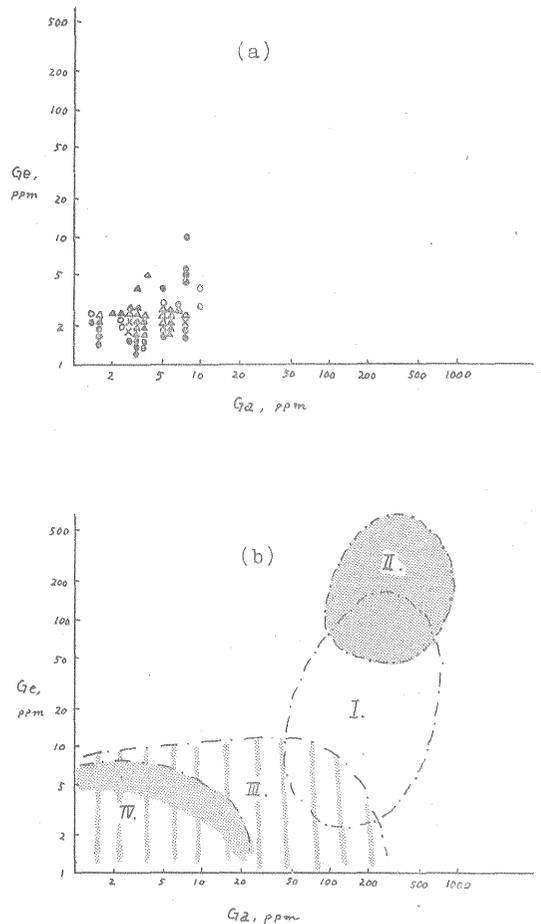
(2) 鉱床中に高温生成鉱物をもつか、あるいは鉱石鉱

物が高温型構造を示す鉱脈鉱床 (いわゆる高温浅成鉱床) では、In, Sn, Bi, Co に富み、Ge, Ga に乏しい。

(3) (2)の特徴を示さない普通の鉱脈鉱床では、一般に微量成分に乏しく、Ga のみが普遍的である。時に、少量の Ge か、あるいは In, Sn, Co, Bi を含有することがある。

このように、東北日本内帯鉱床区の諸鉱床では、閃亜鉛鉱の微量成分が、鉱床の生成条件と明瞭な関係をもつことを明らかにし、そしてこの関係は、鉱液中の微量成分の分別沈殿に基づくものであろうと考え、これを模式的に第3図に示した。

このように閃亜鉛鉱の微量成分の統計的考察の結



第4図

● Daidoko vein (main) ○ Veinlet of Daidoko vein
▲ 314 m vein (main) △ 314 m vein (in druse)
× Shinsei vein I. Normal Kurokō deposit II. Abnormal Kurokō deposit* III. Epithermal vein deposit IV. Abnormal vein deposit** (a) and (b), Relation between Ga and Ge content in sphalerites, from Oizumi mine (4-a) and INE Japan Metallogenetic province

果, Fe, Mn をはじめ, Ge, Ga, In および Sn 含量がもっともその生成条件と関係があると考えられる。

大泉鉱山の閃亜鉛鉱の Ge-Ga, In-Ga, および In-Sn の関係を, 各脈別に示し, さらに東北日本内帯鉱床区の熱水性鉱床中の閃亜鉛鉱の結果と比較すると, 第4図(a), (b), 第5図(a), (b)および第6図(a), (b)となる。

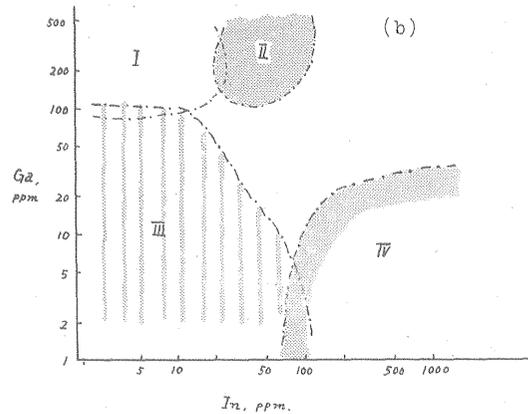
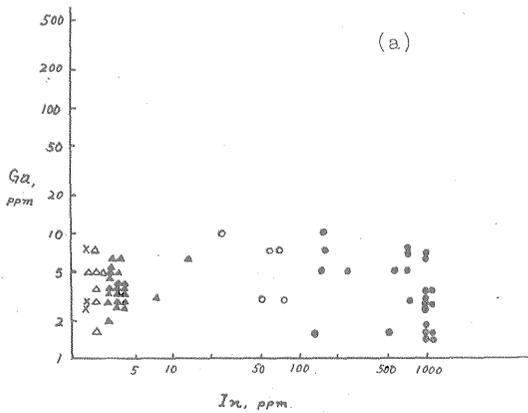
この場合, II. Abnormal Kurokō deposit は pyrophyllite, diaspore などのような高温型の変質鉱物を産出した高温型の母岩の変質を示すと思われる黒鉱鉱床(上北・下北半島の黒鉱鉱床等)を示し, IV. Abnormal

vein deposit は鉱石鉱物として高温鉱物を含み, あるいは, その中に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散晶あるいは黄銅鉱中のキューバナイト様鉱物の葉片状溶離などの高温型構造を示す鉱脈鉱床(太良・尾太・立又など)をあらわす。

(1) Ge-Ga の関係

大泉鉱山の場合, Ge, Ga 含量は低く, 各脈による差異は全く認められず, 第4図(b)のIII, IVの分類にすべて入ってきている。

(2) In-Ga の関係

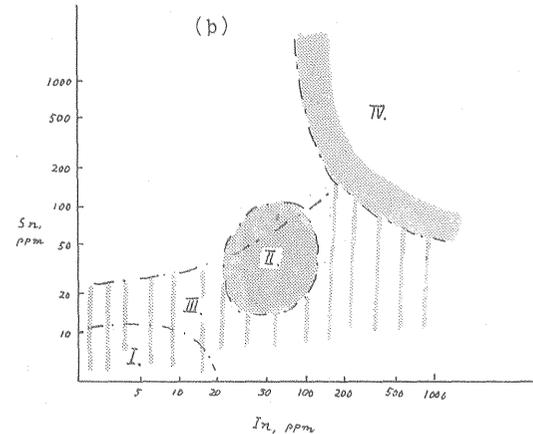
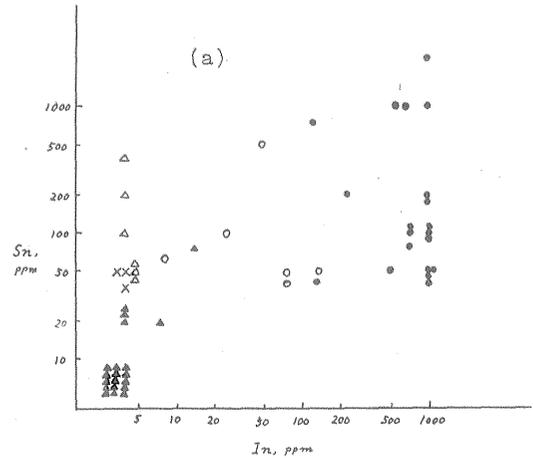


第5図

● Daidoko vein (main) ○ Veinlet of Daidoko vein
▲ 314m vein (main) △ 314m vein (in druse)
× Shinsei vein

I. Normal Kurokō deposit II. Abnormal Kurokō deposit* III. Epithermal vein deposit IV. Abnormal vein deposit**

(a) and (b), Relation between Ga and In content in sphalerites, from Oizumi mine (5-(a)) and INE Japan Metallogenic province



第6図

● Daidoko vein (main) ○ Veinlet of Daidoko vein
▲ 314m vein (main) △ 314m vein (in druse)

× Shinsei vein I. Normal Kurokō deposit II. Abnormal Kurokō deposit III. Epithermal vein deposit IV. Abnormal vein deposit**

(a) and (b), Relation between In and Sn content in sphalerites, from Oizumi mine (6-(a)) and INE Japan Metallogenic province

Ga 含量は全く変化しないが, In 含量は前述したように, 大床鍾で著しく高く, 314m 鍾, 新盛鍾では全く認められず, 第5図(b)では大床鍾はIVに, 314m鍾・新盛鍾はIIIに分類される。314m 鍾の中期および末期の閃亜鉛鉱の差はここでも認められない。

(3) In-Sn の関係

314m 鍾中期晶出の閃亜鉛鉱には In, Sn はほとんど認められないが, 314m 鍾末期晶出のもの, および新盛鍾では, In を欠くが Sn 含量はやや高い。大床鍾では In, Sn 含量のいずれも高い。第6図(b)では 314m 鍾の中期晶出のものはIIIに, 大床鍾はIVに分類されるが, 新盛鍾と 314m 鍾末期晶出のものは, IIIのやや例外型と考えられる。

(4) Bi と Co

Bi 含量は, 大床鍾・314m 鍾中期晶出のもので高い。このうち大床鍾では, 輝蒼鉛鉱の存在が確かめられており, 後者でも同定中である。新盛鍾, 末期晶出のものでは Bi は認められない。

Co もほぼ同様の挙動を示すが, Bi と異なり Co は閃亜鉛鉱の Fe と置換すると考えられているが, 大床鍾と 314m 鍾の差は認められない。

Bi および Co は第3図でみられるように, 東北の日本内帯鉛床区では, In, Sn にくらべて分別沈殿の期間はやや長いために, In, Sn を欠く場合でも, 存在することが多く, 大泉鉱山では, この一例を示しているのかも知れない。

(5) Cd

閃亜鉛鉱中には Cd は 0.0n%~0.n% (ある場合には >1%) 含まれているが, 大泉鉱山では, 第2図のように 0.03~0.4%の間に分布し, 脈別にみると,

314m 鍾 (平均 0.25% Cd) > 大床鍾 (平均 0.08% Cd) ≈ 新盛鍾, 314m 鍾 (末期) となる。

Stoiber (1940)¹¹⁾ は中温あるいは高温生成鉛床では低く, 低温鉛床でやや高いと述べているが, 東北日本内帯

鉛床区では, 明瞭な結果を示さない。

このように大泉鉱山の閃亜鉛鉱の微量元素は, 高温鉛物の共生, あるいは高温型構造を示す鉛物で特徴づけられる大床鍾と, このような特徴を示さない 314m 鍾, および末期晶出と考えられる晶洞中の閃亜鉛鉱との間には明瞭な微量元素含量の差異が認められ, 大床鍾のものは特に Xenothermal 型鉛床のもつ微量元素の分布を示している。

6.2 閃亜鉛鉱の微量元素と脈の生成時期との関係

大泉鉱山の各鉛脈の大略の生成時期と閃亜鉛鉱の微量元素の関係は, 第2表で示すように, 東西脈である大床鍾では, As, Bi, Co, Sn, In が, 次に 314m 鍾では, Bi, Co が特徴的である。末期晶出の閃亜鉛鉱では As, Sn が低含量ながら特徴となっている。末期晶出の石英-硫化鉛物脈は, 菱マンガン鉛脈と同時期かもしれない。

同一鉛床内で, 各鉛脈により閃亜鉛鉱の微量元素の分布, 挙動に差異を示すことはまれではないが⁷⁾, 大泉鉱山の場合は特に著しい。

この原因については, さきに述べたように微量元素の鉛液からの分別沈殿が大きな因子となっていると考えたい。

東北日本内帯鉛床区では, いわゆる Xenothermal 鉛床が比較的多くみだされているが, この Xenothermal 鉛床では, 高温型-低温型の鉛物共生関係が同じ鉛床内でみられる例が多く, いわゆる鉛石鉛物の “telescoping” の現象がみられる。

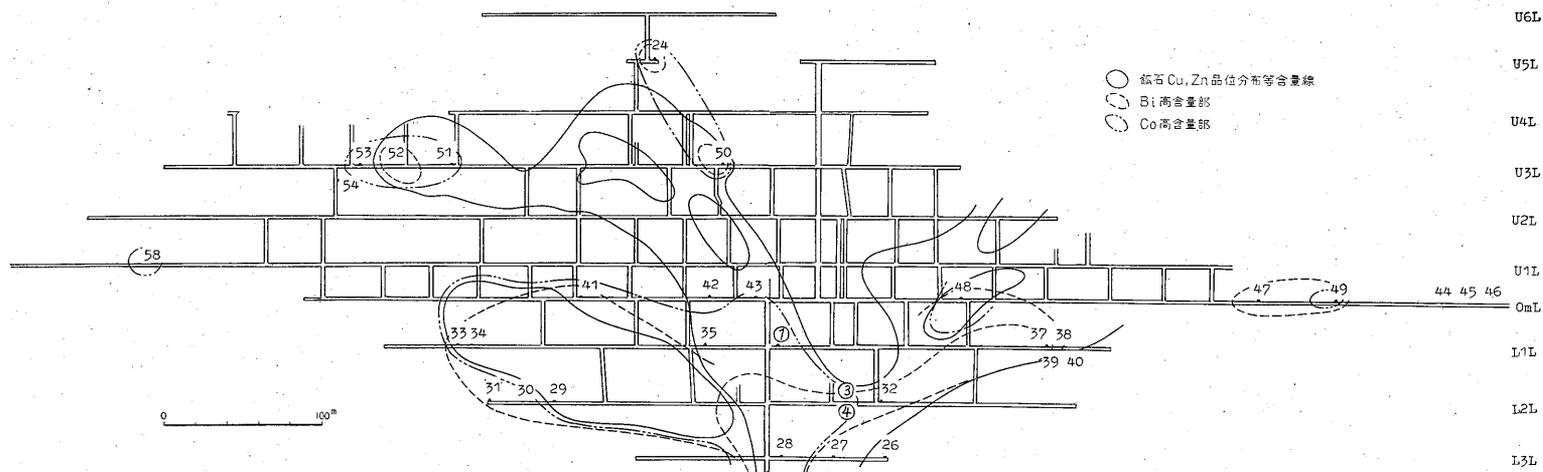
硫化鉛物の微量元素についても, 微量元素の “telescoping” 現象がこの型の鉛床で多くみられる。

大泉鉱山の場合, 浅所高温の条件で生成した大床鍾の閃亜鉛鉱では, 閃亜鉛鉱の微量元素の分別沈殿がほとんど行なわれなかったために, As, Bi, Co, In, Sn で特徴づけられたが, 引き続いて行なわれた 314m 鍾の場合には, 生成条件の変化のために, In, Sn はほとんど閃亜

第2表 大泉鉱山各脈の生成順序

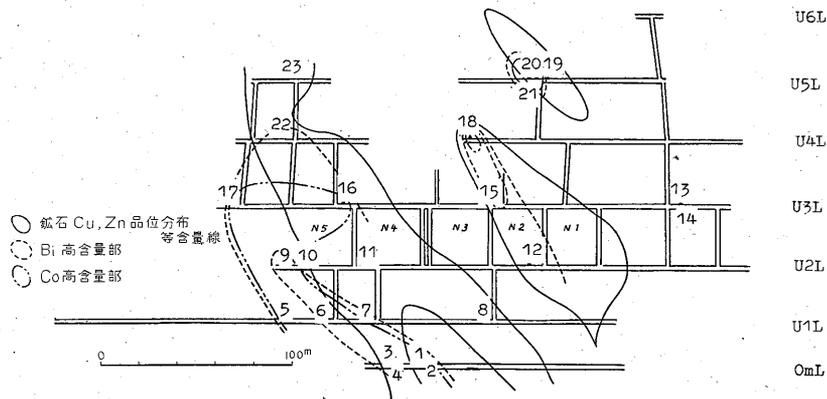
生成順序	鉛脈の性質	脈名	閃亜鉛鉱中の微量元素の特徴
末 ↑ 早	MnCO ₃ -(Qtz-sulfides) vein	西ノ俣・新盛鍾	As Sn
	Qtz-Hem-(sulfides) vein	314m 鍾末期	As Sn
	Chl-Zb-Gal-Cp vein	314m 鍾	Bi, Co
	(Chl)-Zb-Gal-Cp vein	大床鍾第3鉛床	As, Bi, Co, Sn, In
早	Chl-Cp-Py-(Zb) vein	大床鍾第1・2鉛床	As, Bi, Co, Sn, In

MnCO₃: 菱マンガン鉛, Qtz: 石英, Hem: 赤鉄鉛, Chl: 緑泥石, Zb: 閃亜鉛鉛, Gal: 方鉛鉛, Cp: 黄銅鉛, Py: 黄鉄鉛



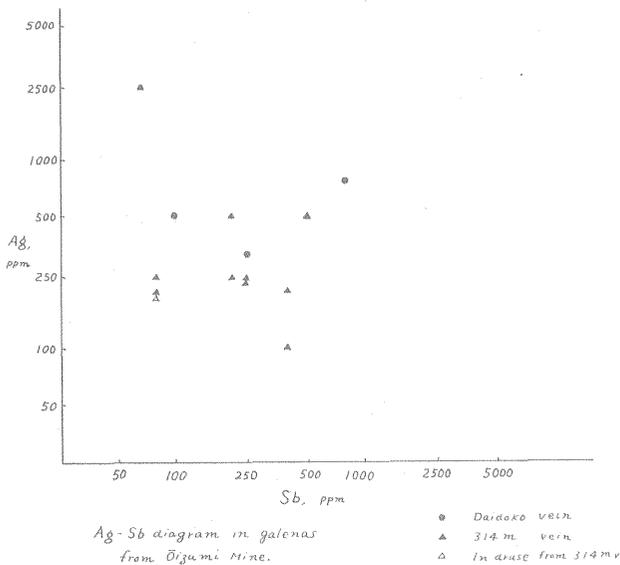
第7図 大床鍾第3鉱床の銅石品位と閃亜鉛鉱の微量成分との関係

Relation between the Cu and Zn grade in ores, and the distribution of minor constituents in sphalerites, from 3rd deposit of Daidoko vein

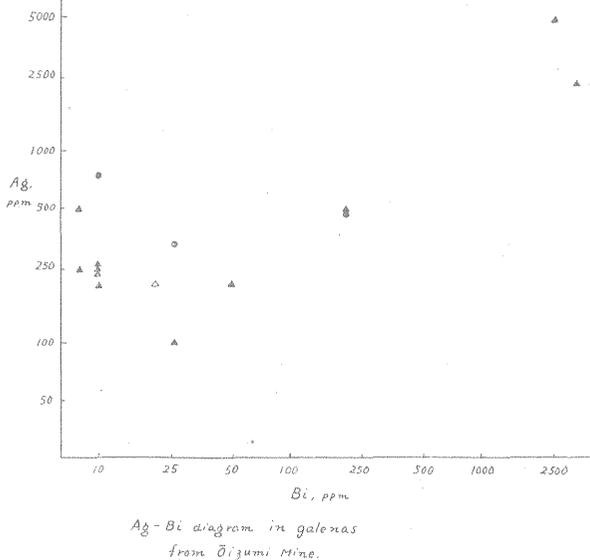


第8図 314m 鍾の銅石品位と閃亜鉛鉱の微量成分との関係

Relation between the Cu and Zn grade in ores, and the distribution of minor constituents in sphalerites, from 314m vein



第9図 大泉鉱山方鉛鉱中の Ag, Sb の関係
Relation between Ag and Sb content in galenas from Oizumi mine



第10図 大泉鉱山方鉛鉱中の Ag, Bi の関係
Relation between Ag and Bi content in galenas from Oizumi mine

鉛鉱中に認められず、Bi, Co が特徴となっているにすぎない。これは、生成条件の変化(多分温度の低下)により、鉱液中の In, Sn, As は分別沈殿のため鉱液より除かれ、Co, Bi のみが残ったものであろう。Co, Bi が分別沈殿のさいに In, Sn よりやや末期まで残ることは他の鉱山の例からも確からしい。

最末期の閃亜鉛鉱中の低含量ながら、As, Sn を含む特徴を示すのは、理由は明らかではないが、鉱液上昇の途中でなんらかの方法で二次的にとかしこんだ結果と考えている。

6.3 閃亜鉛鉱の微量成分の鉱体内の分布

同一鉱脈内の同じ産状を示す閃亜鉛鉱の微量成分の詳細な分布図は、鉱床生成時の鉱液の流動方向を示していると考えられる場合が多い。

大泉鉱山の場合、大床鍾および314m鍾について閃亜鉛鉱の微量成分の分布図をつくり、また鉱山現場担当者により作製された Cu および Zn 品位分布図を重ねた時微量成分含量等量線と Cu, Zn 品位分布等量線とがほぼ一致していることが明らかとなった。

大床鍾第3鉱床については、第7図のように Bi, Co 高含量部は、富鉛部にあたり、In, Sn もほぼ同様の挙動を示す。

また314m鍾についても、第8図で明らかのように Bi, Co 高含量部と富鉛部とが重なる。硫化鉛物の微量成分がその鉱物生成の条件を反映しているとする考えが正しいとすれば、このような閃亜鉛鉱の微量成分の分布はとりもなおさず鉱床生成時の鉱液の流動の状況を示していると考えられる。

6.4 方鉛鉱の微量成分

東北日本内帯鉛床区の諸鉛床に産出する方鉛鉱の微量成分と鉛床の成因的形態については、これら間に一般的関係があることを明らかにした¹⁵⁾。

すなわち、Xenothermal 鉛床では、Sb, Ag が比較的高含量を示し、Bi は不規則に分布する。

また Sn の頻出度も高い。低温鉱脈鉛床ではこれに比して、Sb, Ag 含量は漸減し、黒鉛鉛床では Sb に比して Ag 含量が低い。また Bi は鉛床の形態の別なく不規則に方鉛鉱にはいるが、一般に Sb 含量の低い方鉛鉱に Bi ははいる易いようで、Bi と Ag 含量は相関する。

大泉鉱山の方鉛鉱については、大床鍾2, 314m鍾13, 計15試料を分析したにすぎず、大床鍾については論議できないが、314m鍾については第9, 10図の Ag-Sb, Ag-Bi 関係でみられるように、Bi 高含量で特徴づけられるが一般の低温鉱脈鉛床の分布域に入っている。

7. むすび

大泉鉱山の各鉱脈について各種の硫化鉱物試料を採取し、単離後分光分析を行なって硫化鉱物中の微量成分の分布、挙動を明らかにし、あわせて鉱床との関係をしらべた。分析試料は閃亜鉛鉱 58, 黄銅鉱 19, 方鉛鉱 15 および黄鉄鉱 6 である。

1) 閃亜鉛鉱・黄銅鉱の微量成分を主として問題としたが、東西脈である大床鍾では、In, Sn, As, Co, Bi 含量に富み、Ge, Ga を欠く Xenothermal 鉱床の特徴を示し、南北脈の 314m 鍾のものは Bi, Co のみである。鉱石鉱物の観察の結果は、大床鍾は高温型-低温型鉱物共生を示すが、314m 鍾はそうではない。

2) 微量成分と脈の生成期との関係は、鉱液中の微量成分の分別沈殿により説明される。

3) 同一鉱脈内で同一産状を示す閃亜鉛鉱の微量成分分布等量線と鉱石の品位分布図とはほぼ一致し、微量成分分布図から、鉱液の流動方向を知ることの可能性を示した。

4) 方鉛鉱の微量成分は、314m 鍾ではやや Bi 含量が高いが、低温生成と考えられる。大床鍾では試料が少なく明らかではなかった。

このように大泉鉱山の場合には、同一地域内で、高温型鉱床に多い鉱石鉱物の共生関係、組織を示し、あわせて硫化鉱物、特に閃亜鉛鉱の微量成分の挙動が高温型を示す大床鍾と、314m 鍾のようにこのような特徴を示さない鉱床とが共存しており、また付近に新第三紀完晶質岩の存在していることなどから、大泉鉱山は、鉱床の一部は (Xenothermal condition) 浅処高温の条件で生成したものと考えられる。

なお試料採取に当って大日本鉱業株式会社大泉鉱業所 浜野一彦氏にひとかたならぬお世話になった。厚く感謝の意を捧げる。

(昭和33年8月調査)

文 献

- 1) Anderson, J. S. : Observation on the geochemistry of indium, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 4, p. 225, 1953
- 2) Fleischer, M. : Minor elements in sulfide minerals, *Econ. Geol.*, Vol. 50, Anniversary Vol., p. 970, 1955
- 3) Fryklund, V. C. Jr. & Fletcher, J. D. : Geochemistry of sphalerite from the Star Mine, Coeur

- d'Alene district, Idaho, *Econ. Geol.*, 1955
- 4) 服部富雄 : 山形県大泉鉱山銅・鉛・亜鉛鉱床調査報告, *地質調査所月報*, Vol. 2, p. 326, 1951
- 5) 服部富雄 : 朝日岳北方に露出する花崗岩類と第三紀層との関係, *地質学雑誌*, Vol. 57, No. 667, p. 156, 1951
- 6) Kullerud, G. : The FeS-ZnS system, a geological thermometer, *Norsk Geol. Tids.*, Vol. 32, p. 61, 1953
- 7) 大津秀夫 : 山形県中央部の鉱床地帯における鉱化作用と裂隙系に関する研究, *鉱山地質*, Vol. 6, p. 67, 1956
- 8) Schroll, E. : Spurenelementparagenese (Mikroparagenese) ostalpiner Zinkblenden, *Österr. Akad. Wiss. Anz. Math.-nat. Kl.*, p. 21, 1950
- 9) Schroll, E. : Über Unterschiede im Spurengehalt bei Wurtziten, Schalenblenden, und Zinkblenden, *Österr. Akad. Wiss. Sitzber. Math.-nat. Kl., Abt I*, Vol. 162, p. 305, 1953
- 10) Schroll, E. : Über das Vorkommen einiger Spurenelemente in Blei-Zink-Erzen der ostalpinen Metallprovinz, *Tschermaks Mineralog. petrog. Mitt.*, Vol. 5, p. 183, 1955
- 11) Stoiber, R. E. : Minor elements in sphalerite, *Econ. Geol.*, Vol. 35, p. 501~519, 1940
- 12) 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
- 13) 高橋清・伊藤(田母神) 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
- 14) 高橋清・砂川一郎・大津秀夫 : 青森県尾太鉱山の硫化鉱物の微量成分について, *地質調査所報告*, No. 189, 1961
- 15) 高橋清・伊藤司郎 : 東北日本内帯鉱床区の方鉛鉱の微量成分について, *日化地球化学討論会講演要旨集*, 1956
- 16) Warren, H. V. & Thompson, R. M. : Sphalerites from western Canada, *Econ. Geol.*, Vol. 40, p. 309, 1945