

長野県竜王鉱山におけるゲルマニウムの分布について

安藤 厚* 高島 清**

Distribution of Germanium in Ryuo Mine, Nagano Prefecture

by

Atushi Ando & Kiyoshi Takashima

Abstract

There are two ore deposits, No. 1 and No. 2 Ryuo, in the Ryuo mine, Nagano prefecture. They are high temperature replacement deposits embedded in the Paleozoic strata. In the No. 2 Ryuo deposit, which is a typical contact metasomatic deposit, pyrrhotite is main ore mineral associated with garnet, ferrotremolite and lievrite.

Both skarn and sulfide minerals were collected mainly at the No. 2 Ryuo deposit, and quantitative spectrochemical analysis were carried out of Ge and other minor elements in these minerals. As a result of analysis of 100 specimens, it is found that skarn minerals, especially lievrite, contain higher amount of Ge than sulfide minerals. Lievrite is the latest mineral of skarnization, and concentrated Fe, Mn, Ge, In and Sn of magmatic origin. Mean values of Ge content are as follows; lievrite, 35.3 ppm; ferrotremolite, 10.8 ppm; garnet, 7.7 ppm; pyrrhotite, 3.0 ppm.

要 旨

竜王鉱山は長野県南佐久郡に存在し、同第1鉱山と同第2鉱山からなる。いずれも古生層中の接触交代鉱床であり、生成の時期は中新世と考えられている。貫入岩は石英閃緑岩および石英斑岩である。第2鉱山は磁硫鉄鉱を産し、柘榴石・フェロトレモライト・珪灰鉄鉱等を伴なう。主として第2鉱山について、スカルン鉱物および硫化鉱物中のゲルマニウムその他の微量成分を定量、考察の結果、(1)ゲルマニウムは一般にスカルン鉱物に濃縮し、硫化鉱物には低含量である。(2)スカルン諸鉱物の中、ゲルマニウムは最後期生成の珪灰鉄鉱に最高の含量を示すことが明らかとなった。珪灰鉄鉱には、鉄・マンガン・ゲルマニウム・インジウム・錫等の、明らかな岩じょうからの供給物の著しい濃縮が認められる。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、7.7 ppm; フェロトレモライト、10.8 ppm; 珪灰鉄鉱、35.3 ppm; 磁硫鉄鉱、3.0 ppm; 試料総数100。

* 技術部

** 鉱床部

1. 緒 言

長野県竜王鉱山には、竜王第1鉱山と、同第2鉱山の2つがある。これらの2鉱床は、御座山おくらやまを中心として存在し、いずれも関東山地の一部をなす秩父古生層中の、小規模なる接触交代鉱床である。貫入岩は、石英閃緑岩および石英斑岩であり、貫入の時期は中新世と考えられている⁵⁾⁶⁾¹¹⁾¹⁹⁾²¹⁾。筆者らは、これらの鉱体について、ゲルマニウム、その他の微量成分の分布を調べた結果について報告する。

接触交代鉱床において、ゲルマニウムはしばしば一部のスカルン鉱物に濃縮することが知られている。南英¹⁴⁾は、すでに1948年、竜王第2鉱山(旧、相木鉱山)の珪灰鉄鉱に、定性的に顕著な、ゲルマニウムの存在をみだし、木下亀城・宮久三千年(1954¹²⁾、1956¹³⁾)らは大分県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。さらに筆者らは、西中国地方の接触交代鉱床、19鉱床について研究した結果、1)ゲルマニウムは一般にスカルン鉱物に濃縮し、硫化鉱物には低含量である。2)スカルン諸鉱物の中、ゲルマニウ

ムは、後期生成の珪灰鉄鉱に最も多く含まれる傾向がみられる。等の点を明らかにした¹²⁾。硫化鉱物の微量成分に関する Fleischer (1955)⁴⁾ の総括によれば、多くの研究者のほぼ一致した結論として、高温交代鉱床の硫化鉱物は、低温鉱床の場合に較べ、一般にゲルマニウム含量は低いとされている。筆者らの研究結果も硫化鉱物に関しては上の結論とよく一致している。一方、スカルン鉱物の微量成分に関しては研究例が少なく、その状況は明らかではない。海外においては、僅かに Armenia, Tyrny-Auz のスカルン帯について、ゲルマニウム・錫・鉄・マンガン等の濃縮を報じた、Nesterénko¹⁰⁾らの研究があるのみである。

竜王第2鉱山は、フェロトレモライト、ならびに珪灰鉄鉱を主とするスカルン帯が発達し、スカルン鉱物中のゲルマニウムその他の微量成分を考察するうえで好都合な鉱床である。したがって、研究は主として竜王第2鉱山について行ない、スカルン帯の発達の微弱な竜王第1鉱山は分析結果の掲載に止めた。なお、付近の中生層中の接触交代鉱床、大日向鉱山の入手試料についての分析結果を参考として示した。ゲルマニウムその他の微量成分の定量は主として分光分析法による。ゲルマニウムについては、フェニルフルオロンによる比色定量法を併用した。

本研究を行なうにあたり、多くの資料を提供戴いた、故三田正一技術部長および、長野県南佐久郡の地質鉱床について多くの御助言を戴いた、地質部河内洋佑技官に厚く感謝致します。

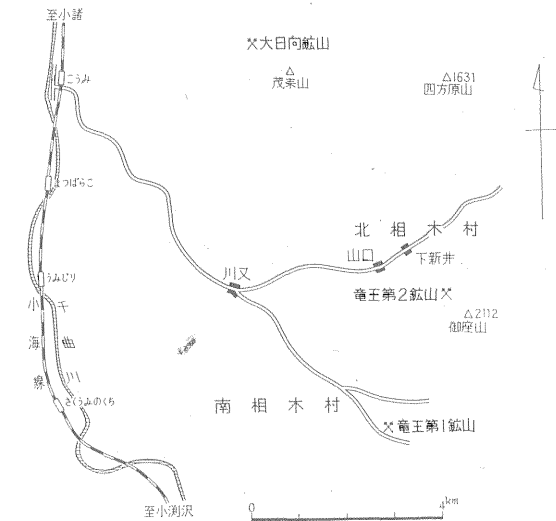
2. 位置および交通

鉱山位置を第1図に示す。竜王第1鉱山は、長野県南佐久郡南相木村、犬コロ橋東方に位置し、竜王第2鉱山は同郡北相木村、下新井より南に1.5kmに位置する。2鉱山とも小海線、小海駅下車、第1鉱山まで約13km、第2鉱山まで約12km、双方とも近くまでバスの便がある。大日向鉱山は、南佐久郡佐久町大日向霧久保沢に存在する(5万分の1地形図、十石峠参照)。

3. 地質鉱床の概要

長野県南佐久郡の地質は、千曲川を境として、関東山地の一部をなす川東地区と、中央地溝帯に属する川西地区に大別される。川東地区は秩父古生層および中生層が交互に数回繰り返して帯状に分布しており、竜王鉱山はこれの中、御座山秩父古生層帯内に存在している。御座山秩父古生層は、主として砂岩・粘板岩およびそれらの互層

からなり、厚いチャート・レンズ状石灰岩・輝緑凝灰岩

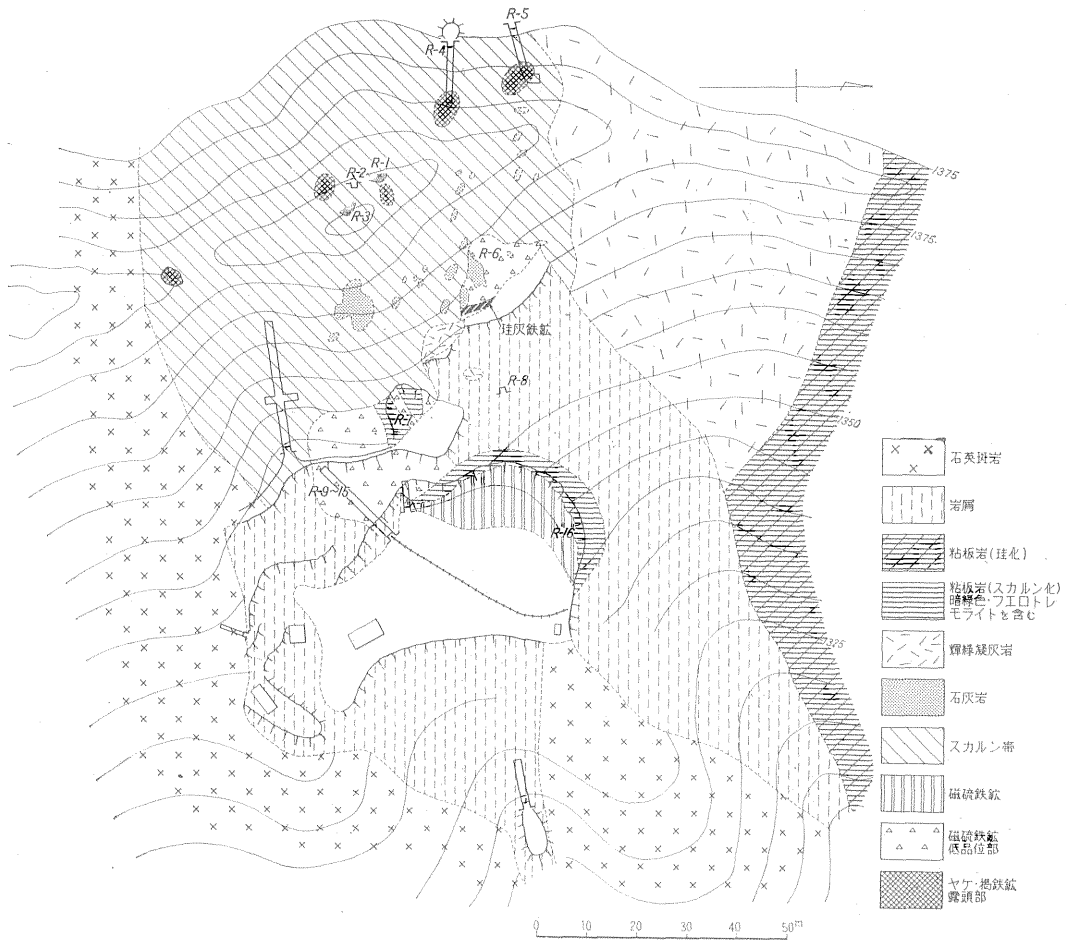


第1図 鉱山位置図
Location of mines

等を挟んでいる。石灰岩中の化石より地層の時代は二畳紀と推定される。川東地区は秩父古生層および中生層を基盤として、中生代末期より第三紀にかけ、花崗岩・石英閃緑岩および安山岩等の貫入をうけている。そのため、同地域には12に及ぶ小規模な接触交代鉱床が数えられる。また、中・古生層中のマンガン鉱床も少ない。

竜王第2鉱山は、下新井の南方、ダウ沢上流にあり、石灰質緑色岩・粘板岩・砂岩の互層と石英斑岩の接触部に存在している。石灰質緑色岩は、藤本治義・鈴木道夫⁹⁾によると、きわめて石灰質な輝緑凝灰岩のようである。石英斑岩の貫入時期は、中新世の初期～中期と考えられている²¹⁾。第2図に竜王第2鉱山の地質鉱床図を示した。鉱床は小丘の急斜面に存在し、著しい侵食作用をうけている。したがって現状からその原形を正確に推定することは困難である。

スカルン鉱物は、主として、フェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱であり、この他、灰鉄輝石・柘榴石等を産出する。鉱石鉱物は、主として磁硫鉄鉱・磁鉄鉱であり、僅かに黄鉄鉱・黄銅鉱を産出する。第2図において、磁硫鉄鉱は、下部より貫入した石英斑岩との接触部付近に存在し、その周囲を、粘板岩および輝緑凝灰岩を交代して、暗緑色のフェロトレモライト・灰鉄輝石・柘榴石・磁鉄鉱等が不規則にとりまいている。接触部近傍の輝緑凝灰岩は、特に著しい交代作用を受け、磁硫鉄鉱鉱体の上部に小丘状のスカルン帯を形成している。このスカルン帯は主としてフェロトレモライト、および珪灰鉄鉱からな



第 2 図 竜王第 2 鉱山地質鉱床図および試料採取箇所 (R-1~16)
Geological sketch map and positions of samples at the 2nd Ryo mine

り、方解石の小脈および小塊を伴っている。珪灰鉄鉱はフェロトレモライトより下盤側に層状に存在する場合が多いが、交互に層状をなす場合もあり、その産状はあまり規則的とはいえない。一般に珪灰鉄鉱はフェロトレモライトを交代して生成している。小丘の上部より、磁硫鉄鉱の露天掘りを実施した 1,335 m レベルに至る急斜面は著しい風化作用を受け、その表層部は褐鉄鉱に覆われている。

御座山秩父古生層には輝緑凝灰岩の発達はあまり顕著ではない。箱瀬より下新井間の路傍には、厚さ 20m 以下の輝緑凝灰岩の露頭がみられ、箱瀬付近のように、しばしば石灰岩レンズを挟んでいる場合がある⁶⁾。当鉱山の場合に接触部の近傍に最初から石灰岩層が存在していたかどうかについては確証はない。スカルン帯中の石灰岩の存在はその可能性を暗示するが、その存在量は少く、藤本治義らのような、石灰質輝緑凝灰岩のスカルン

化作用の結果生成したものと考えてもさしつかえない。

竜王第 1 鉱山は、南相木村犬コロ橋東方の道路端にあり、御座山秩父古生層の砂岩層と貫入石英閃緑岩との接触部に形成された接触交代鉱床である。接触部の砂岩層は白黄ないし茶褐色のホルンフェルスとなっている。鉱床は比較的石灰岩質の部分に、柘榴石・灰鉄輝石、等のスカルン鉱物を生成し、磁硫鉄鉱・黄鉄鉱・輝水鉛鉱等の小脈をつくっている。石英閃緑岩の貫入時期は中新世初期～中期と考えられるが²¹⁾、竜王第 2 鉱山村付近に貫入している石英斑岩より幾分早期と考えられている⁶⁾。竜王第 1 鉱山は第 2 鉱山に較べ、母岩が主として砂岩層のため、スカルン帯の発達は微弱であり、かつその規模も小さい。

大日向鉱山は、中生層の石灰岩、石灰質頁岩と石英閃緑岩との接触交代鉱床である。柘榴石・灰鉄輝石・透輝石・緑簾石・磁鉄鉱・黄鉄鉱を産出する。主要スカルン

鉱物は柘榴石であり、塊状の磁鉄鉱体が存在していた。

竜王第2鉱山は、昭和16年頃発見され、主として褐鉄鉱・磁鉄鉱を採掘する目的で、戦時中に自動車道路の建設に着手したが未完のまま終戦となり放棄された。戦後昭和29年に、富源開発によって開発され、主として磁硫鉄鉱・磁鉄鉱・褐鉄鉱の採掘をみたが、昭和33年8月、そのほとんどの採掘を終え閉山した。一時は珪灰鉄鉱よりゲルマニウムを抽出する試みが行なわれたが、低含量のため、工業化をみるに至らなかつた。竜王第1鉱山は、戦時中に試掘され、戦後、昭和29年より富源開発により、一時採掘が試みられたが、間もなく閉山した。大日向鉱山は、嘉永年間に発見され、明治末期より開発された。戦時中から戦後にかけて、磁鉄鉱の採掘が盛んに行なわれた。一時は良質の磁鉄鉱の産出をみたが、現在は休山中である。

4. 竜王第2鉱山のスカルン鉱物について

竜王第2鉱山に産出するスカルン鉱物は、灰鉄輝石・フェロトレモライト・珪灰鉄鉱および柘榴石である。前述したように、これらのスカルン鉱物は磁鉄鉱とともに磁硫鉄鉱鉱体を取りまいて存在し、フェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱はさらに上方に小丘状のスカルン帯を形成している。スカルン鉱物の中、量的に最も多く存在しているのは、フェロトレモライトであり、次いで珪灰鉄鉱である。柘榴石は、石英斑岩の接触部付近に存在しているが、その量は少ない。したがって、スカルン鉱物中のゲルマニウムその他の微量成分の定量は、主としてフェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱について行なわれた。そのため、当鉱山の、フェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱について観察した結果を以下述べることにする。

1) フェロトレモライト、緑色ないし暗緑色の長柱状または繊維状結晶の集合体、顕微鏡下で多色性が認められる。消光角は 15°, X線粉末回折試験の結果、フェロトレモライトと同定した。化学分析結果を第1表に示す。

主成分から考察すると end member のフェロトレモライトの理想式にかなり近い、鉄含量を有し、顕微鏡下の観察ではしばしば非常に高純度で産出している。同鉱物の詳しい鉱物学的記載は別報で報告の予定である。

第1表 竜王第2鉱山産、フェロトレモライト・珪灰鉄鉱の主成分

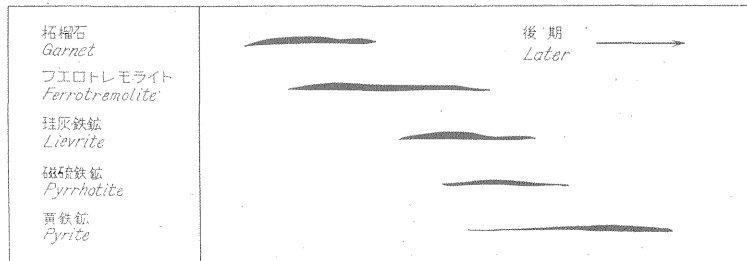
Main elements in ferrotremolite and lievrite at No. 2 Ryuo mine

	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	0.6
CaO	11.76	13.65
MgO	2.84	.46
MnO	1.12	2.55
TiO ₂	.58	.25
Na ₂ O	.55	.30
K ₂ O	.36	.21
H ₂ O+	1.54	2.17
H ₂ O-	.22	.28
総計	99.82	99.40

Analyst: Atushi Ando

2) 珪灰鉄鉱、黒色の柱状結晶、化学分析結果、第1表によると、珪灰鉄鉱の化学式、Ca(Fe²⁺, Mn²⁺)₂Fe³⁺(SiO₄)₂OHにほぼ正確に一致する。薄片は、主として黒色不透明であるが、緑と褐色の多色性がみられる。珪灰鉄鉱中には、必ず暗緑色のフェロトレモライトが共存し、その一部はしばしば珪灰鉄鉱化をうけ、フェロトレモライトの繊維状の自形を残したまま黒緑色に変わっている。珪灰鉄鉱は一般にフェロトレモライトより後期生成と考えられ、その大部分はフェロトレモライトを交代したものと推定される。

竜王第2鉱山の諸鉱物の生成順序を第3図に示した。



第3図 竜王第2鉱山鉱物の生成順序

Mineral sequence at No.2 Ryuo mine

5. 研究方法

採取した試料は、主として手選により、できるだけ単鉱物に分離した。その際、磁鉄鉱のような強磁性の鉱物の分離には磁石を併用し、スカルン鉱物の一部の分離にはアイソダイナミック・セパレータを用いた。さらに諸試料の薄片をつくり、顕微鏡下で観察し、微量の共生鉱物の有無を検した。

第2表 分光分析の定量条件と装置

発光条件	永続直流弧光
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)
分析試料はメルク社製, 特級 NaCl と 1:1 に 混合	

微量成分の定量は主として分光分析法による。定量条件は第2表のとおりである。ゲルマニウムについては、フェニルフルオロン (phenylfluoron) による比色分析を併用した。竜王第2鉱山の諸鉱物について、分光分析法とフェニルフルオロン比色法による、ゲルマニウムの定量結果を比較すると第3表のようになる。双法の定量結果は比較的良好一致をみている。分光分析法におけるゲルマニウムの検出限度は3 ppm である。したがって当鉱山の磁硫鉄鉱のように、その大部分が分光分析の検出限度以下の場合には、フェニルフルオロン比色法を用い、その含量を測定した。

6. 微量成分の分布について

6.1 試料採取点について

試料採取点は第2図に示した。

R-1~5, フェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱を主体とするスカルン帯, 上部は酸化をうけ褐鉄鉱となつている。R-1地点は, スカルン帯の周縁部にあたり, フ

第3表 分光分析法と比色法による定量結果の比較

Ge contents of some minerals by the spectrochemical and phenylfluoron colorimetric method

No	鉱 物 Mineral	Ge ppm	
		分光分析法 Spectroscopic*	比 色 法 Colorimetric
1	珪灰鉄鉱, Lievrite	30	35.
2	〃	35	N. D.
3	〃	35	35
4	〃	40	31
5	〃	45	45
6	〃	45	45
7	〃	50	47
8	〃	60	57
9	磁硫鉄鉱, Pyrrhotite	N. D.	1.0
10	〃	N. D.	1.2
11	〃	N. D.	1.0
12	〃	N. D.	2.3
13	〃	N. D.	2.2
14	〃	N. D.	4.5
15	〃	N. D.	4.0
16	〃	10	8.
17	〃	<5	N. D.
18	〃	<5	N. D.
19	〃	<5	N. D.
20	〃	<5	N. D.
21	〃	<5	N. D.
22	黄 鉄 鉱, Pyrite	<5	N. D.
23	褐 鉄 鉱, Limonite	10	12
24	〃	20	24
25	〃	5	6.5

N.D. ; Not determined

*) 島津中型分光器による。検出限度5 ppm

ェロトレモライト中に, 1cm 程度の緑色水晶の存在がみられた。

R-6, フェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱スカルン帯, 露頭に珪灰鉄鉱の厚い層がみられる。フェロトレモライトの一部に磁硫鉄鉱の鉱染がみられる。

R-7, 斜面, スカルンの風化部

R-8, 坑内, フェロトレモライト, 珪灰鉄鉱スカルン帯, 一部に磁硫鉄鉱の鉱染。

R-9~15, 1,335m レベルの坑内, 下部より貫入した石英斑岩と粘板岩・輝緑凝灰岩との接触部付近に存在する磁硫鉄鉱・磁鉄鉱と, それをとりまく, フェロトレモライト, 柘榴石, スカルン帯。

R-16, 上部を暗緑色のフェロトレモライトにかこま

第 4 表 竜王第 2 鉱山分光分析結果 (No. 1 ~ 84)

Minor elements in some minerals at No. 2 Ryuo mine

No.	Locality	Mineral	Ge	Ga	In	Tl	As	Sb	Bi	Sn	Cd	Ag	W	Mo	Ni	Co	Cr	V	B	Cu	Pb	Zn
1	R-1	F	7	50	—	—	—	50	—	250	—	—	—	2	250	20	25	20	7	25	15	100
2	//	Limo.	—	—	7	—	—	—	10	10	10	—	—	2	100	30	—	—	—	500	250	1000
3	//	F	10	25	—	—	—	—	—	150	—	3	—	—	50	40	—	—	—	250	200	8000
4	//	F	7	8	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	100	20	—	—	—	50	20	2000
5	//	F	6	40	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	50	2	—	—	—	25	50	8000
6	R-2	Limo.	10	15	7	—	—	50	—	250	—	—	—	—	5	10	—	50	25	20	7	150
7	//	F	10	20	10	—	—	50	—	250	—	1	—	—	10	2	—	50	10	10	10	100
8	//	F	10	2	7	—	—	—	—	250	—	—	—	—	7	10	—	—	—	10	5	150
9	//	Limo.	3	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	10	40	—	10	—	50	5	100
10	//	F	4	20	7	—	—	—	—	200	—	3	—	—	—	5	—	20	5	25	5	75
11	//	F	5	1	7	—	—	—	—	75	—	3	—	—	10	3	—	—	—	7	25	100
12	//	Limo.	10	2	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	10	10	—	—	—	50	5	75
13	//	Liev.	15	—	25	—	—	—	10	150	—	—	—	—	3	2	—	—	—	7	7	75
14	R-3	Liev.	17	—	50	—	—	—	—	400	—	—	—	—	5	3	—	—	—	1	—	75
15	//	Liev.	50	—	50	—	—	—	—	250	—	—	—	—	5	2	—	—	—	3	7	75
16	//	F	7	—	10	—	—	—	—	250	—	—	—	—	25	20	—	—	—	3	—	100
17	//	変質石英斑岩	—	10	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	3	—	—	—	3	5	—	—
18	//	F	25	5	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	7	20	—	—	—	7	—	75
19	//	F	30	10	7	—	—	—	—	250	—	—	—	—	50	15	—	20	5	1	—	100
20	//	Liev.	30	—	50	—	—	—	—	300	—	—	—	—	3	3	—	—	—	3	10	75
21	//	F	7	2	10	—	—	—	—	200	—	—	—	—	10	10	—	—	—	1	—	100
22	//	Liev.	50	—	50	—	—	—	7	200	—	—	—	—	10	3	—	—	—	1	—	75
23	//	F	5	12	7	—	—	—	—	150	—	—	—	—	10	3	—	20	10	3	7	75
24	//	スカルン化輝緑凝灰岩	10	25	7	—	—	75	—	150	—	—	—	—	50	5	30	10	50	5	10	75
25	R-4	F	4	3	7	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	10	—	—	—	50	7	75
26	//	Limo.	3	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	2	—	—	—	—	—	50	5	—
27	//	Limo.	12	5	25	—	—	—	—	7	—	—	—	—	5	5	—	—	—	10	—	—
28	//	Limo.	7	2	10	—	—	—	—	200	—	—	—	2	5	20	—	—	—	25	5	75
29	//	Limo.	7	40	7	—	—	50	—	200	—	5	—	2	100	30	—	—	3	75	25	100
30	//	F	5	40	—	1	—	—	—	75	—	3	—	—	100	20	10	—	3	50	10	100
31	R-5	F	5	40	—	—	—	—	—	100	—	1	—	—	50	7	20	—	3	10	10	250
32	//	F	7	30	7	—	—	—	7	200	—	3	—	—	200	20	—	—	3	25	15	150
33	R-6	Liev.	20	—	25	—	—	—	5	250	—	—	—	2	—	3	—	—	—	1	10	75
34	//	Limo.	50	5	60	—	—	50	—	200	—	—	—	3	7	7	—	—	3	10	10	75
35	//	F	10	1	7	—	—	—	—	250	—	—	—	—	10	10	—	—	—	1	7	100
36	//	Limo.	5	15	—	—	—	50	—	250	—	2	—	2	30	7	—	—	50	25	150	300
37	//	Limo.	12	1	50	—	—	—	—	200	—	—	—	2	5	3	—	—	—	5	5	—

地質調査所月報 (第 14 卷 第 11 号)

No.	Locality	Mineral	Ge	Ga	In	Tl	As	Sb	Bi	Sn	Cd	Ag	W	Mo	Ni	Co	Cr	V	B	Cu	Pb	Zn
38	R-6	Liev.	70	2	25	—	—	—	5	250	—	—	—	—	5	3	—	—	—	1	7	—
39	R-7	Limo.	20	—	25	—	—	—	75	200	—	2	5	2	5	2	—	—	—	3	—	—
40	//	Limo.	7	—	30	—	—	—	5	250	—	—	100	2	30	5	40	—	—	5	10	75
41	//	Liev.	17	—	30	—	—	—	7	150	—	—	30	2	10	5	—	—	—	10	10	—
42	//	Liev.	40	—	30	—	—	—	—	250	—	—	—	2	—	2	—	—	—	1	—	75
43	//	Liev.	12	—	10	—	—	—	—	150	—	—	—	—	3	2	—	—	—	1	10	75
44	//	F	7	—	30	—	—	—	7	300	—	—	—	2	5	3	—	—	25	3	15	100
45	R-8	F	4	10	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	5	15	—	—	3	5	7	75
46	//	F	6	5	25	—	—	—	—	300	—	—	—	—	10	5	—	20	—	1	—	100
47	//	スカルン化粘板岩	5	60	—	—	300	—	—	15	—	3	—	2	25	15	—	20	7	5	50	75
48	//	Liev.	25	—	75	—	—	—	—	150	—	—	—	—	5	2	—	—	—	3	7	75
49	//	F	10	5	10	—	—	—	5	250	—	1	—	—	50	5	20	—	3	3	20	100
50	//	F	7	50	10	—	—	50	3	200	—	—	—	—	50	5	20	20	5	5	15	250
51	//	Po	—	—	—	—	—	—	5	25	—	1	—	—	—	10	—	—	—	15	25	—
52	//	Py	—	—	—	—	500	500	3	10	—	1	—	—	—	—	—	—	—	1	75	250
53	//	Py	—	1	—	—	250	600	7	10	—	1	—	—	—	—	—	—	—	1	25	—
54	//	Po	—	—	—	—	—	—	7	10	—	—	—	2	—	10	—	—	—	50	10	—
55	//	Liev. 化 F	20	5	100	—	—	—	—	300	—	5	—	—	10	7	—	—	—	7	7	75
56	R-9	スカルン化粘板岩	50	7	10	—	—	—	10	100	—	—	—	—	—	5	—	—	—	300	10	—
57	//	G	—	1	10	—	—	—	—	75	—	—	—	—	5	2	—	—	—	5	5	—
58	//	F	50	20	50	—	—	—	—	300	—	2	—	—	10	10	—	—	5	3	5	200
59	//	Po	—	—	—	—	—	—	8	25	—	—	—	2	—	10	—	—	—	50	10	—
60	//	G	3	1	50	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	15	—
61	//	Mag.	7	7	10	—	—	—	—	50	—	—	—	2	3	—	—	—	—	7	10	—
62	//	G	3	—	30	—	—	—	5	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	10	—
63	//	Mag.	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	20	—	5	—	—
64	R-10	F	25	10	30	—	—	50	—	250	—	—	—	2	15	7	—	—	3	3	15	—
65	//	F	25	10	30	—	—	75	—	250	—	—	—	—	25	5	—	—	3	3	—	—
66	R-11	G	12	3	30	—	—	—	5	250	—	1	—	—	—	15	—	—	—	30	15	250
67	//	F	10	3	30	—	—	—	5	250	—	—	—	—	—	7	—	—	—	200	25	75
68	//	Po	7	1	—	—	—	—	5	80	—	—	—	—	—	10	—	—	—	75	15	—
69	R-12	G	10	3	75	—	—	—	5	250	—	—	—	—	3	7	—	—	—	25	5	—
70	//	G	20	5	30	—	—	—	7	200	—	7	—	—	—	10	—	—	—	30	15	—
71	//	Po	—	2	—	—	—	—	5	10	—	—	—	2	—	7	—	—	—	75	7	—
72	R-13	Po	4	—	—	—	—	—	5	10	—	1	—	—	—	5	—	—	—	75	7	75
73	//	F	10	5	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	3	10	—	—	—	250	15	75
74	R-14	Mag.	3	1	—	—	—	—	—	200	—	—	5	—	—	—	—	—	—	7	—	—
75	//	F	5	2	25	—	—	—	—	200	—	—	—	—	—	2	—	—	—	7	10	75
76	//	Po	3	2	—	—	—	—	—	50	—	7	5	—	—	7	—	—	—	10	20	—

長野県龍王鉱山におけるゲルマニウムの分布について (安藤 厚・高島 清)

No.	Locality	Mineral	Ge	Ga	In	Tl	As	Sb	Bi	Sn	Cd	Ag	W	Mo	Ni	Co	Cr	V	B	Cu	Pb	Zn
77	R-16	Limo.	5	—	25	—	—	500	5	100	—	—	10	5	10	30	—	—	—	750	15	75
78	"	Po	—	2	—	—	—	—	3	25	—	1	—	1	—	5	—	—	—	50	10	—
79	"	Po	—	—	—	—	—	—	3	10	—	1	—	—	—	5	—	—	—	75	10	—
80	"	Po	—	—	—	—	—	—	5	10	—	—	—	—	—	7	—	—	—	75	10	—
81	貯鉱場	G	6	5	25	—	—	—	—	100	—	7	—	—	—	—	—	—	—	5	20	—
82	"	F	3	—	80	—	—	—	—	150	—	—	—	—	—	5	—	—	—	5	200	75
83	"	F	10	10	100	—	—	—	3	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	200	—
84	"	Po	—	2	—	—	—	—	—	10	—	1	—	—	—	7	—	—	—	60	20	—

Unit, ppm Analyst: Atushi Ando

第5表 竜王第1鉱山分光分析結果 (No. 85 ~ 96)
Minor elements in some minerals at No. 1 Ryuo mine

No.	Locality	Mineral	Ge	Ga	In	Tl	As	Sb	Bi	Sn	Cd	Ag	W	Mo	Ni	Co	Cr	V	B
85		G	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
86		Po	—	1	—	—	—	—	—	10	—	3	—	10	—	—	—	—	—
87		Py	—	5	—	—	500	—	5	10	—	3	—	5	—	—	—	—	—
88		Py	—	3	—	—	500	—	5	10	—	—	—	2	—	—	—	—	—
89		Py	—	3	—	—	—	—	5	10	—	2	—	10	—	—	—	—	—
90		Po	—	2	—	—	—	—	—	10	—	1	—	2	—	—	—	—	—
91		Py	—	2	—	—	600	—	5	10	—	1	—	2	—	—	—	—	—
92		Po	—	—	—	—	—	—	—	20	—	2	—	10	—	—	—	—	—
93		Py	—	2	—	—	500	50	5	10	—	—	—	7	—	7	—	—	—
94		Limo.	3	3	—	—	—	—	—	250	—	1	—	2	—	—	—	50	—
95		Py	—	—	—	—	200	—	5	10	—	—	—	2	—	—	—	—	—
96		G	—	2	10	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Unit, ppm Analyst: Atushi Ando

第6表 大日向鉱山分光分析結果 (No. 97 ~ 100)
Minor elements in some minerals at Ohinata mine

No.	Locality	Mineral	Ge	Ga	In	Tl	As	Sb	Bi	Sn	Cd	Ag	W	Mo	Ni	Co	Cr	V	B
97	貯鉱場	H?	7	3	10	—	—	—	—	25	—	—	—	—	7	—	—	—	—
98	"	H?	10	3	25	—	—	—	—	75	—	—	—	—	10	2	—	—	—
99	"	Mag.	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	"	Py	3	2	—	—	—	—	3	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Unit, ppm Analyst: Atushi Ando

第4~6表 凡例
 F フェロトレモライト Ferrotremolite Liev. 珪灰鉄鉱 Lievrite
 Limo. 褐鉄鉱 Limonite G 柘榴石 Garnet
 Mag 磁鉄鉱 Magnetite H 灰鉄輝石 Hedenbergite
 Po 磁硫鉄鉱 Pyrrhotite Py 黄鉄鉱 Pyrite

れた磁硫鉄鉱体。

6.2 考察

微量成分の定量結果を第4～6表、竜王第2鉱山における諸鉱物中のゲルマニウム、ガリウム、インジウムの平均含量を第7表に示した。ゲルマニウムは一般にスカルン鉱物側に濃縮し、硫化鉱物側には低含量である。スカルン諸鉱物の平均ゲルマニウム含量は、柘榴石 7.7 ppm、フェロトレモライト 10.8 ppm、珪灰鉄鉱 35.3 ppm と、その中でも最後期生成の珪灰鉄鉱に最も高い。これに対して、硫化諸鉱物の大部分は分光分析の検出限度以下であることが多い。フェニルフルオロン比色法による磁硫鉄鉱 8 試料の定量結果は、第7表に示すとおり、1～8 ppm、平均 3 ppm にすぎない。以上の結果は、著者ら¹²⁾ の西中国地方の接触交代鉱床に関する研究結果とよく一致している。また、硫化諸鉱物中のゲルマニウムの低含量は、Fleischer⁴⁾ の総括とも一致している。以下当鉱山の諸鉱物中のゲルマニウムその他の微量成分の分布についてその概要を述べることにする。

6.2.1 スカルン鉱物

岩しようから供給された物質が、石灰質あるいは苦灰質の母岩と反応してスカルン鉱物を生成する場合、岩しようから供給された物質系中の微量成分と、被交代母岩中の微量成分の双方が、主として主成分の移動ならびに再編成の過程に従ってスカルン諸鉱物中に再配分される。第4図に竜王第2鉱山のフェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱中の微量成分の頻度分布を示した。この結果を、これら3つの鉱物の主成分(第1表)とともに考察すると次のようになる。珪灰鉄鉱はフェロトレモライトより Fe²⁺、Fe³⁺、Mn²⁺、Ge⁴⁺、In³⁺、Bi、Sn 等の含量が高く、Si⁴⁺、Al³⁺、Mg²⁺、Ti⁴⁺、Ga³⁺、Tl、Sb、Ni²⁺

Co²⁺、Cr、V、B、Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺ 等の含量が低い。珪灰鉄鉱中の Fe、Mn、Ge、In、Bi、Sn 等の元素は明らかに岩しようから供給をうけたものである。一方、Al、Mg、Ti、Ga、Tl、Ni、Co、Cr、V、B等の元素は被交代母岩(石灰質輝緑凝灰岩・粘板岩)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、岩しようからも供給される可能性を有している。

フェロトレモライトは、被交代母岩中に存在する Al、Mg、Ti、Ga、Tl、Ni、Co、Cr、V、B等の元素と、岩しようから放散される比較的高温の fraction 中に存在する Ni、Co、B 等の元素の双方が珪灰鉄鉱より高含量である。これに対して珪灰鉄鉱は、Fe、Mn、Ge、In、Bi、Sn 等の明らかに岩しようから供給をうけた諸元素の濃縮をみている。この事實は、スカルン化の過程において、フェロトレモライトが珪灰鉄鉱より前期に、母岩を交代して生成したことを暗示している。4. で述べたとおり、フェロトレモライトは珪灰鉄鉱より前期に生成しており、以上の化学諸成分の考察結果と一致している。

第7表によると、スカルン諸鉱物中の平均ゲルマニウム含量の順序は次のようになる。

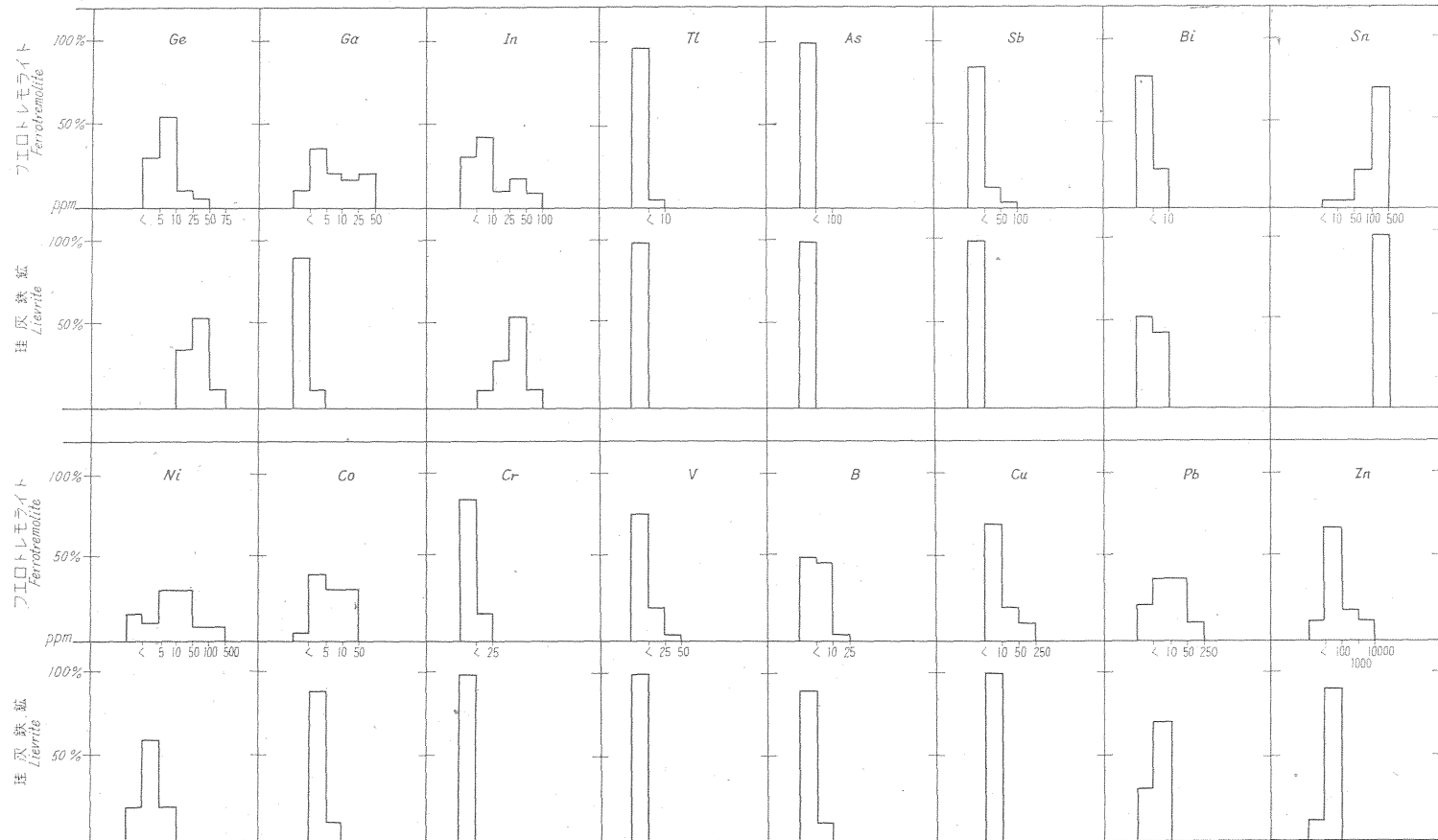
柘榴石 < フェロトレモライト < 珪灰鉄鉱
生成順序 → 後期

ゲルマニウムは、岩しようから供給された諸元素の特長的に濃縮をみている後期生成の珪灰鉄鉱に最高の含量を示している。Nesterenko ら (1958¹⁰⁾) は、Armenia、Tyrny-Auz のスカルン帯において、柘榴石にゲルマニウムの顕著な濃縮例 (40 ppm) を報告している。筆者らの研究範囲¹²⁾ ではまだこのような例はみいだされていない。本邦の接触交代鉱床に伴なうスカルン鉱物の中柘榴石・珪灰石は一般に低ゲルマニウム含量を示すこと

第7表 竜王第2鉱山における諸鉱物中の Ge、Ga、In 平均含量
Minor elements in ferrotremolite and lievrite at No. 2 Ryuo mine

鉱物	Mineral	分析数 Number of analysis	Ge 含量範囲 Conc. range	Ge 平均含量 Ge \bar{x} ppm	Ga 平均含量 Ga \bar{x} ppm	In 平均含量 In : ppm
珪灰鉄鉱	Lievrite	11, (20)	12~70	35.3	*	38
フェロトレモライト	Ferrotremolite	31	3~50	10.8	14	16
柘榴石	Garnet	7	3~20	7.7	2.5	36
磁鉄鉱	Magnetite	3	3~7	3.3	*	*
磁硫鉄鉱	Pyrrhotite	11, (24)	*~10	*	1	*
黄鉄鉱	Pyrite	2, (3)	*	*	1	*
褐鉄鉱	Limonite	16	3~50	14.3		
磁硫鉄鉱 (Colorimetric)	Pyrrhotite	(8)	1~8	3.0		

(), Only for Gg, * 検出限度以下, Less than the Sensitivity



第4図 竜王第2鉱山におけるフェロトリモライトおよび柱状鉄輝石中の微量成分
Minor elements in ferrotremolite and lievrite at No.2 Ryuo mine

が多い¹²⁾。珪灰鉄鉱にゲルマニウムの濃縮する例は、長登鉱山・平原鉱山等においても観察され¹²⁾、一般的傾向とみなしうる。

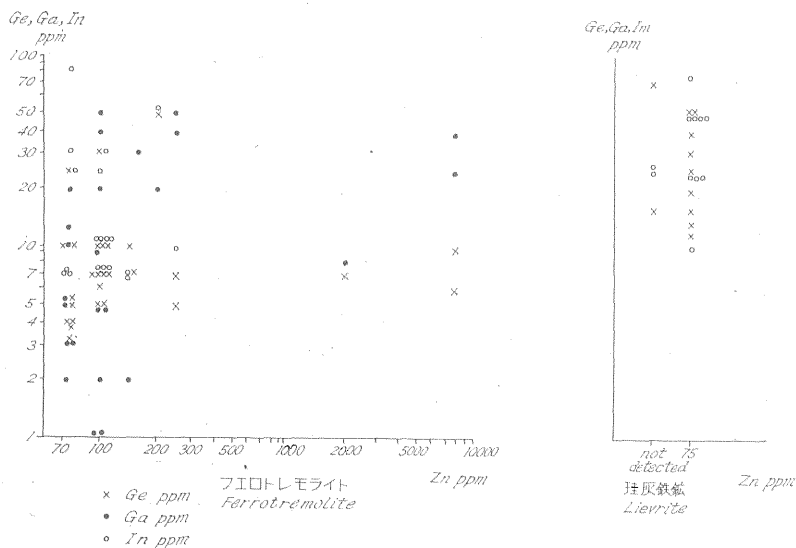
ゲルマニウム・ガリウム・インジウムは一般に硫化鉱物、中でも閃亜鉛鉱に通常、微量成分として含有される。したがってスカルン鉱物中の微量成分を取り扱う場合、硫化鉱物、特に閃亜鉛鉱の存否は重要な意味をもってくる。筆者はこの問題を次のようにして検討した。

(i) スカルン鉱物の薄片試料の観察, (ii) 取り扱ったスカルン試料中の銅・鉛・亜鉛を定量し、ゲルマニウム・ガリウム・インジウムとの関係を調べた。

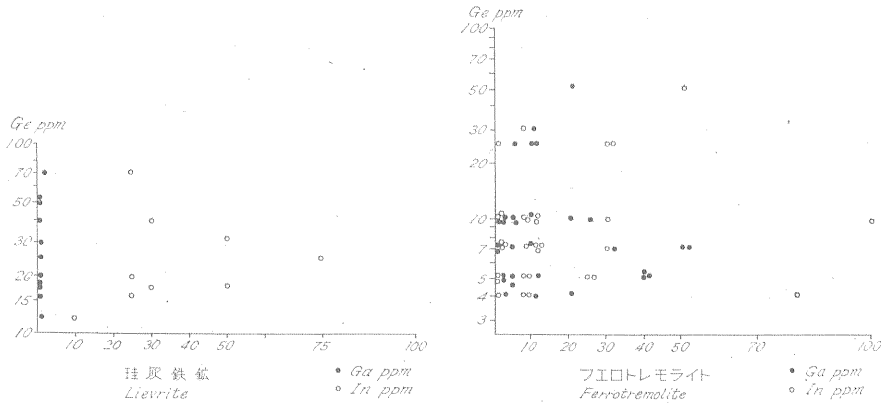
スカルン鉱物薄片試料20枚の観察ではほとんど硫化鉱物の存在が認められなかつた。当鉱山のスカルン試料中の銅・鉛・亜鉛含量は第4表、頻度分布は第4図のとおりである。珪灰鉄鉱中の銅・鉛含量は 10 ppm 以内、亜鉛含量は 75 ppm 以内である。フェロトレモライト中の銅含量は 250ppm 以内、鉛含量は 200 ppm 以内、亜鉛含量は、スカルン帯の周縁部にあたる R-1 地点の 3 個の試料、1,000~8,000 ppm を除いては 250 ppm 以内である。亜鉛含量と、ゲルマニウム・ガリウム・インジウム含量の関係は第5図のようになる。亜鉛含量と、これらの諸元素との間には相関関係はみいだされない。また亜鉛含量の特に高い R-1 地点の場合にも、これらの諸元素の含量は高くはない。すべての座標点において、Ge/Zn, Ga/Zn, In/Zn の値が、自然界にみいだされる閃亜鉛鉱の微量成分の最高値を遙かに越しており、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。接触交代鉱床産の閃亜鉛鉱中のゲルマニウム・ガリウム含量は一般に低くそのほとんどが 10 ppm 以内である¹²⁾。インジウムは接触交代鉱床の閃亜鉛鉱においては比較的高含量であり、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, In 10~75 ppm の場合、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。スカルン鉱物中の銀含量は 5 ppm 以内、砒素はほとんど全試料について、分光分析の検出限度、50ppm 以下である。したがって、スカルン鉱物中のゲルマニウムが, Argyrodite, あるいは Germanite のような、銀あるいは砒素の鉱物として存在するとは考え難い。以上の結果から、ゲルマニウム・ガリウム・インジウムはむしろ主成分元素と関係して存在しているものと考えられる。

第6図に、スカルン鉱物中のゲルマニウム含量と、ガリウムおよびインジウム含量の関係を示した。スカルン鉱物中で、ゲルマニウムとガリウムは相関しない。珪灰鉄鉱の全試料中にガリウムは検出されない。一方フェロトレモライト中には比較的普遍的にガリウムが検出される。この理由は、主成分としてのアルミニウム含量の差によつて説明される。珪酸塩鉱物中で Ga³⁺ は Al³⁺ を置換して存在していると考えられている⁷⁾。珪灰鉄鉱は一般にフェロトレモライトに比較して著しくアルミニウ



第5図 フェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱中における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
Relation between zinc content and germanium, gallium and indium in ferrotremolite and lievrite



第6図 フェロトレモライトおよび珪灰鉄鉱中におけるゲルマニウム含量とガリウム・インジウム含量の関係
Relations between germanium and garium, germanium and indium in ferrotremolite and lievrite

ム含量が低いため、ガリウム含量が低いものと考えられる。第8表に各元素のイオン半径とイオン化電位を示した。Ga³⁺とAl³⁺はGoldschmidtの値によるとイオン半径は比較的よく類似している。Paulingの値によると、イオン半径の差は少し大きい。しかし、イオン化電位の値はよく一致しており、置換の可能性を示している。ゲルマニウムは、珪酸塩鉱物中で、Ge⁴⁺がSi⁴⁺を置換しているものと考えられている⁷⁾。Goldschmidtのイオン半径の値は比較的よく類似している。しかし、Paulingの値によるとかなりの差がある。ただし、この場合もイオン化電位の値はよく類似している。Harris⁸⁾、

Wardani²⁰⁾、Burton³⁾、大西¹⁷⁾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り、ほぼ一定、1.5±0.5 ppmであり、珪素含量とは無関係である。大西はその理由として、ゲルマニウムが、鉄・アルミニウム等との置換の可能性のあることを示喚している¹⁷⁾。Goldsmith⁷⁾は珪灰石CaAl₂Si₂O₈中のSi⁴⁺をGe⁴⁺で置換する試みを行ない、安定な化合物としてCaAl₂SiGeO₈をみいだしている。また、Mullers, Brasseur¹⁵⁾は、雲母状鉱物中の珪素をゲルマニウムで置換する試みに成功している。天然の珪酸塩鉱物で、黄玉、Al₂SiO₄(OH, F)₂、鱗雲母、KLi₂AlSi₄O₁₁(OH)₂、珪灰鉄鉱、Ca(Fe²⁺, Mn²⁺)₂Fe³⁺(SiO₄)₂OH等は、ゲルマニウムの著しい濃縮の起こることが知られている。一方、純粹の石英、SiO₂、珪灰石、CaSiO₃等は著しく低含量である。石英の場合、Ge⁴⁺はSi⁴⁺よりイオン半径がかなり大きいため、純粹のSiO₂構造中には入り難いと考えられる。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として、Al³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺の存在が大きな役割をなしていることが考えられる。珪灰鉄鉱はフェロトレモライトに比較し、珪素含量はかなり低く、その代りに鉄含量が著しく高い。この場合に、多量の鉄の存在によつて、ゲルマニウムの存在し易い内部的条件がつくられているものと推定される。インジウムの珪酸塩鉱物中の存在形はよくわかっていない。イオン半径よりの考察ではFe²⁺、Mn²⁺、Sc³⁺、Sn⁴⁺等が置換の可能性がある。イオン化電位の値はSc³⁺に最も近い。珪灰鉄鉱の場合、インジウムは、むしろFe²⁺、Mn²⁺と置換して存在している可能性が大きい。

第8表 イオン半径 (配位数6に対するもの) とイオン化電位

Ionic radii (for 6 co-ordination) and ionization potential

	イオン半径			イオン化電位 Volt
	Z.	G.	P.	
Al ³⁺	0.55	0.57	0.50	28.35
Fe ²⁺		0.83	0.75	15.9
Fe ³⁺		0.67		31.69
Ga ³⁺		0.62	0.62	30.66
Ge ⁴⁺		0.44	0.53	45.51
In ³⁺		0.92	0.81	27.85
Mn ²⁺		0.91	0.80	14.5
Sc ³⁺	0.78	0.83	0.81	26.19
Si ⁴⁺	0.44	0.39	0.41	44.84
Sn ⁴⁺		0.74	0.71	40.72

Z.: Zachariasen, G.: Goldschmidt, P.: Pauling
化学便覧, 日本化学会による。

6.2.2 硫化鉱物

竜王第2鉱山の主要硫化鉱物は磁硫鉄鉱である。その

- rocks, *Geochem. et Cosmochim. Acta*, Vol. 5, p. 185~195, 1954
- 9) 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, No. 6, p. 216~219, 1952
- 10) 片山信夫: 金属鉱床に伴うゲルマニウム鉱物, 九州鉱山誌, Vol. 23, No. 12, p. 551~554, 1955
- 11) 河内洋佑・井上秀雄: 長野県南佐久郡下金属鉱床の放射能強度, 地質調査所月報, Vol. 11, No. 11, p. 63-(763), 1960
- 12) 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, 九州鉱山誌, Vol. 21, No. 10, p. 327~334, 1954; 大分県蔵内尾平鉱山の含ゲルマニウム鉱, ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, 朝倉書店, p. 190, 1956
- 13) 木下亀城・牟田邦彦: 九州地方のゲルマニウム資源, 九州鉱山誌, Vol. 24, No. 13, p. 92, 1959, ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, 朝倉書店, p. 202, 1956
- 14) 南 英一: 長野県相木鉱山産珪灰鉄鉱中のゲルマニウムについて, ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, 朝倉書店, p. 173, 1956
- 15) Mullers, S. & Brasseur, H.: Synthèse de mica a base de germanium, *Soc. Franc. Miner., B.*, t. 79, No. 10~12, p. 582~590, 1956
- 16) Nesterenko, G. V., Studenikova, Z. V. & Savinova, E. N.: Rare and dispersed elements in skarns of Tyrny-Azu, Soviet Armenia, *Geokhimiya*, No. 3, p. 287~296, 1958, A translation of *Geochemistry (Geokhimiya)*
- 17) Onishi, H.: Notes on the geochemistry of germanium, *Chem. Soc. Japan Bull.*, Vol. 29, p. 686~694, 1956
- 18) Shaw, D. M.: The Geochemistry of gallium, indium and thallium—a Review, *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol. 2, p. 164, Pergamon Press, 1957
- 19) 白倉盛男・渡部景隆: 関東山地西北部の新期酸性深成岩, 地質学雑誌, Vol. 57, p. 311~312, 1951
- 20) Wardani, S. A. El.: On the geochemistry of germanium, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 13, p. 5~19, 1957
- 21) 渡部景隆: 内山断層—関東山地西北縁部第三系の地史学的研究, 東京教育大理学部地質研究報告, No. 3, p. 105~115, 1954