

## 高知県白滝鉱山の硫化鉱物中の微量元素

伊藤 司郎\*

**Minor Elements in Sulfide Minerals from Shirataki Mine, Kochi Prefecture, Japan**

By

Shiro ITOH

## Abstract

Minor elements in pyrites (74 samples), magnetites (14), bornites (4), country rocks (44) and gangue minerals (8) from Shirataki mine, Shikoku, were spectroscopically determined. The mine is one of the bedded cupriferous pyrite deposits with the highest metamorphism in Japan.

The whole of pyrites from the mine have greatly equable cobalt and nickel contents in the sense of logarithmic scale. The genetic significance of these facts were considered on referring to conclusions of Cambel et al. (1967). Silver in pyrites may exist in co-existing Ag-minerals because of its erratic distribution. The positive relationship is shown between bismuth and silver contents in pyrites, therefore it is considered that bismuth exists in Ag-minerals. Molybdenum in pyrites shows similar equability to both cobalt and nickel. This fact may indicate that some of molybdenum is in the isomorphous position of pyrite crystal. It is assumed that the other minor elements detected in pyrite are included in other minerals which could not be separated from pyrite.

The analytical data of the samples from Shirataki mine were compared with those of an unmetamorphosed deposit; the Tsuchikura mine, and of deposits with relatively low grade of metamorphism; the mines of Tenryu river basin. From this comparison it is clearly shown that the Co/Ni ratio in pyrites increase with grade of metamorphism. The Co/Ni ratios in co-existing Mg-silicate minerals (e. g. chlorite), on the contrary, seem to have a tendency of decrease with grade of metamorphism. These facts may indicate the possibility that during metamorphism nickel was expelled from pyrite and enriched in Mg-minerals by recrystallization, while cobalt was remained in pyrite lattice.

## 1. ま え が き

層状含銅硫化鉄鉱床はその名の示す通り、地層とほぼ調和して層状に胚胎し、若干の黄銅を含む黄鉄鉱をおもな構成鉱物とする鉱床である。わが国のこの種の鉱床は古生代から中生代にかけての地角斜堆積物中に介在する塩基性火成岩または同源の凝灰質岩層中にみいだされている。

筆者はこれらの層状含銅硫化鉄鉱床の地球化学的研究を行なっており、これまでに滋賀県の未変成の古生層中に胚胎する土倉鉱山(伊藤ら, 1967), 静岡県の低変成度の三波川帯にある天竜河流域の鉱床群(イトウ, 1971)について得られた結果を報告した。

ここで取り上げた白滝鉱山は四国の三波川変成帯のう

ちで最も変成度の高い地域に胚胎している層状含銅硫化鉄鉱床の一つである。前記の2つの例と対比した場合に、この種の鉱床が変成作用の強弱によって地球化学的にどのような変動を示すかを知るために格好の鉱床であろうと考えられる。

この種の鉱床の地球化学的研究では、とくにその主たる構成鉱物である黄鉄鉱の研究が重要である。黄鉄鉱の総括的な地球化学的研究としては、CARSTENS (1942) や HEGEMANN (1943) および最近では CAMEL ら (1965, 1967) が手がけており、いずれも黄鉄鉱中の Ni, Co 含量を調べれば黄鉄鉱を含む鉱床の成因が解明できると経験的な結論を下している。含銅硫化鉄鉱床については、その黄鉄鉱の Ni, Co 含量がともに比較的一様であったことを理由に、同生堆積性の鉱床であろうと推論している。また、変成作用の程度が増加するにつれて、黄

\* 技 術 部

鉄鉱の Co 含量は Ni 含量に較べて高くなるという一般的な傾向もみいだされている。CAMBEL ら (1969) はまた、黄鉄鉱と共生する磁硫鉄鉱中の Ni, Co の挙動を調べた結果、黄鉄鉱とは対照的に、磁硫鉄鉱の場合は変成度の増加とともに Co に較べて Ni が濃集する傾向があると述べている。

これらの結論は経験的・統計的事実に基づいており、実験的・理論的に裏づけされたものではないので、推論の域にとどまり、例外も多いようである。しかし、わが国の層状含銅硫化鉄鉱鉱床は鉱床学的に海底噴気同生堆積性の鉱床であろうとする成因説が多くの人たちに支持されるようになってきていることと考え合わせると興味ある結論である。

CAMBEL らの研究対象としたチェコスロバキアの鉱床のうち、高度の変成を受けた鉱床には花崗岩質岩体などによる熱変質を受けた鉱床も含まれており、共生する磁硫鉄鉱のなかには、黄鉄鉱から二次的に生成したと考えられる試料もかなり含まれているようである。この点で、純粋に動力広域変成作用による変成度の違いが黄鉄鉱中の微量元素にどのような影響を及ぼしているかは明確でない。

そこで、主として CAMBEL らの研究結果を参考にし、まず白滝鉱山で得られたデータを概括し、つぎに、

変成度の異なる3つの鉱床のデータを対比して若干の考察を行なう。なお、試料は1963年と1966年の鉱床調査の際に採取したものである。

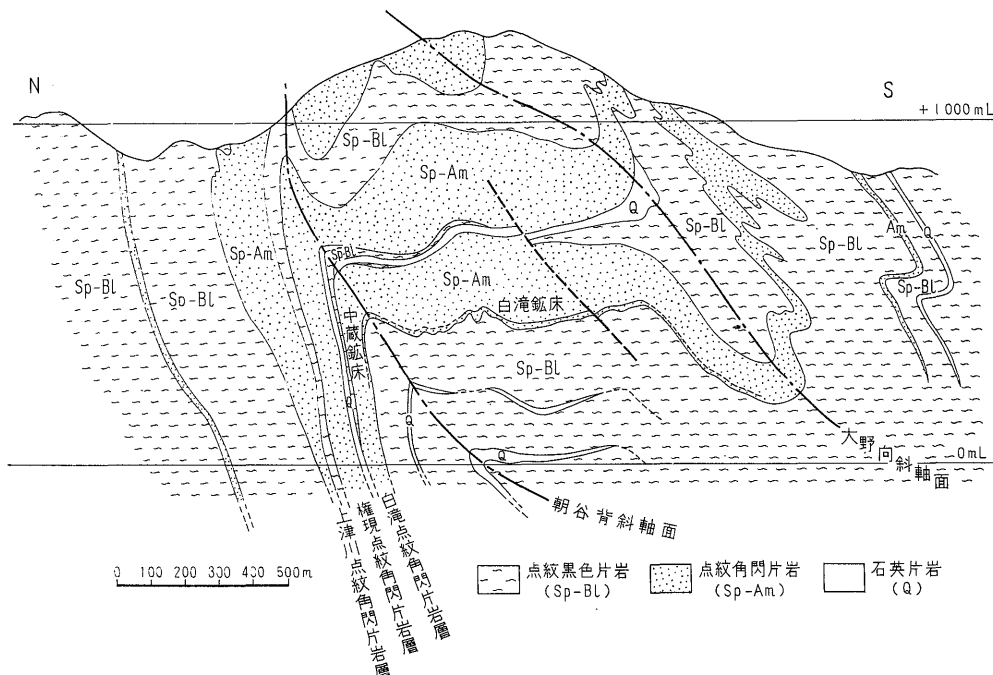
## 2. 白滝鉱山の地質と鉱床の概略

白滝鉱山付近の地質については秀(1954)や竹田 (1960 a) によって詳細な調査報告がなされているので、ここではその概略を述べるにとどめ、採取した試料の地質学的・鉱床学的位置の理解の一助とする。

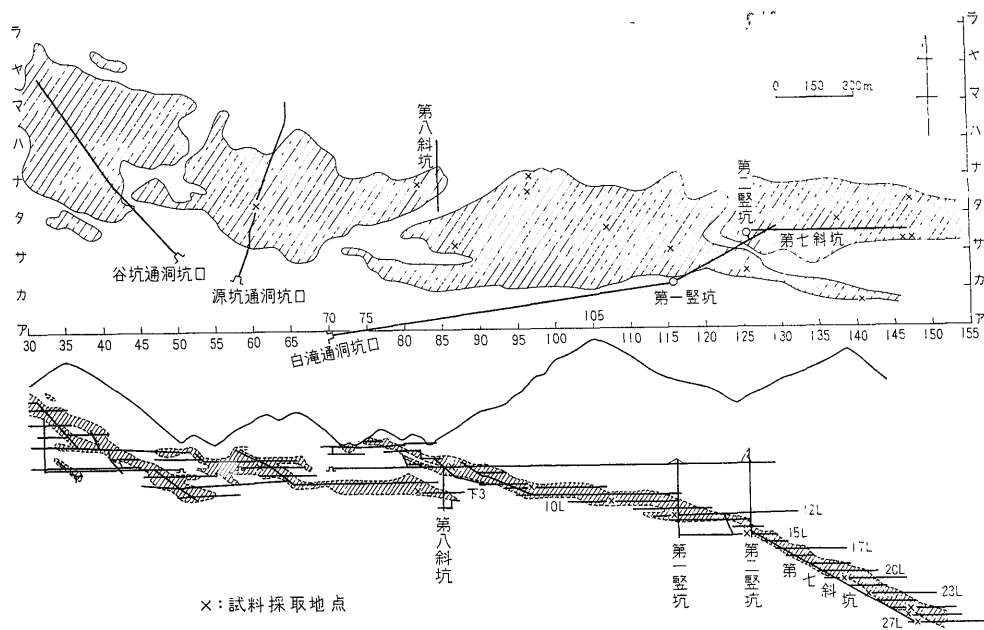
第1図は白滝鉱床付近の南北地質断面図(鉱業所資料)である。この付近の地質は三繩層上部に属し、点紋(曹長石の斑状変晶, 以下同じ)黒色片岩・点紋石英片岩・点紋緑簾角閃片岩が成層しており、激しい褶曲構造を示している。

鉱床に関係のある点紋緑簾角閃片岩層は大別して3枚あり、下位層から第1, 第2, 第3角閃岩層または白滝, 権現, 上津川点紋角閃片岩層と呼ばれている。白滝鉱床は第1角閃岩層の下部に位置している。

白滝鉱床周辺の岩石類は、その構成鉱物の検討の結果から、緑簾角閃岩相にほぼ相当する変成相を示すとされており(竹田, 1960 a), 同じ三波川帯に属する天竜川流域の岩石類の緑色片岩相よりはさらに高度の変成作用を蒙っている。



第1図 白滝鉱床付近の南北地質断面図(鉱業所資料)  
N-S geological section of the area around the Shirataki mine



第2図 白滝鉱山鉱体平面および東西断面投影図  
Planimetric map and cross section of the Shirataki orebody

白滝鉱床の採掘跡をトレースした第2図で鉱床の規模が推察できる。全体としては東西方向に4 km以上連続し、南北方向の幅は300~800 m、平均約500 mである。ただし、鉱床周辺の褶曲は著しく、褶曲による縮みを引き伸ばしたとすると、鉱床の幅は1.5~3倍となり、その平均は約1 kmと見積られている(竹田, 1960 b)。鉱体の厚さは膨縮が著しく、最大6 mに達した所もあったといわれているが、一般には30 cm~1.5 mの範囲である。したがって、巨視的に鉱体をみた場合、岩層中に非常に薄いフィルム状を呈して存在していることになる。

鉱体は採掘の上から西より富郷坑、谷坑、源坑、白滝坑に分けられている。谷坑の東端、源坑と白滝坑の間、白滝坑の下部の3カ所に大きな蝶番断層があって鉱体を分断している。試料採取当時は白滝坑下部の鉱体のさらに下部に向かって採掘が進展していた。

白滝鉱床の鉱石は塊状鉱、鉱染状鉱、ハネコミ鉱からなる。塊状鉱の構成鉱物は黄鉄鉱・黄銅鉱・閃亜鉛鉱で、少量の斑銅鉱・輝銅鉱が共生している。鉱染状鉱の構成鉱物も塊状鉱とほぼ同じであるが、磁鉄鉱・赤鉄鉱を伴うことがある。ハネコミ鉱は斑銅鉱・黄銅鉱・輝銅鉱を主とし、少量の黄鉄鉱が含まれる(竹田, 1960 b)。脈石鉱物は緑泥石・石英・角閃石・柘榴石・方解石である。

以上の主要構成鉱物のほかに竹田(1960 b)によれば銅藍・自然銀・輝銅銀鉱・黝銅鉱などが存在し、山岡(1957)によれば自然ビスマスも見いだされている。また、島田ら(1967)は断層帯中に辰砂の存在を報告しているが、これに対しては白滝鉱床生成後のかなり若い時代の水銀鉱化作用が考えられている。

### 3. 試料採取位置

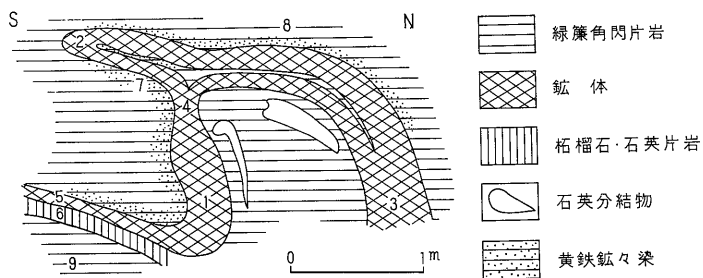
鉱体は鉱床下部以外ほとんど採掘が終了しており、試料を採取できる所はごく限られていた。したがって、鉱体全体をカバーする系統的な試料採取法は採用できなかったが、可能な限り鉱床全域にわたるよう心がけて試料の採取を行なった。第2図にそれらの採取地点を示した。

鉱体は平面図上で30mスパンの升目を作り、東西方向では東側から通し番号が、南北方向では南側からアイウエオ順に呼ばれて、その組み合わせで位置が決められる。

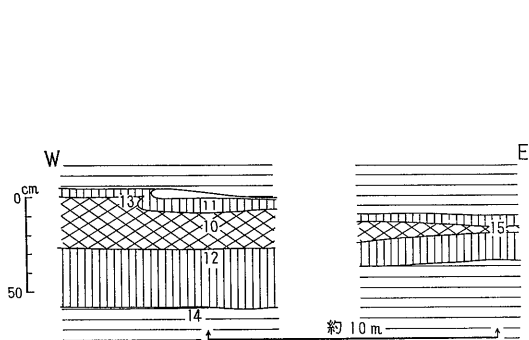
各採取地点におけるさらに詳しい試料採取位置は第3図に示した。試料番号は図中では下3桁で表わした通し番号のみが示してある。

### 4. 分析法および分析結果

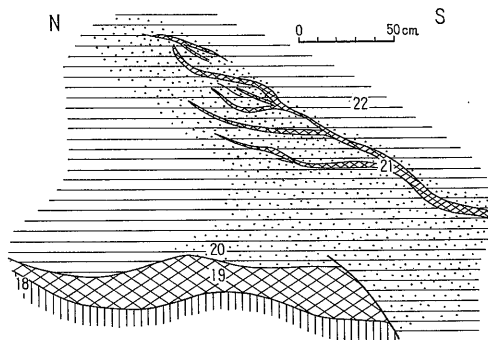
試料はステンレス製乳鉢で荒砕きし、合成繊維製ふる



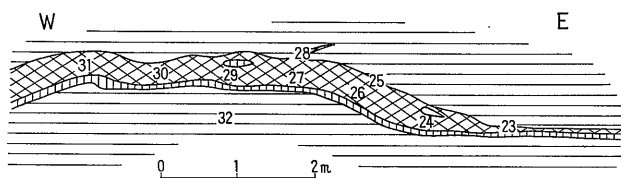
第 3 图-a



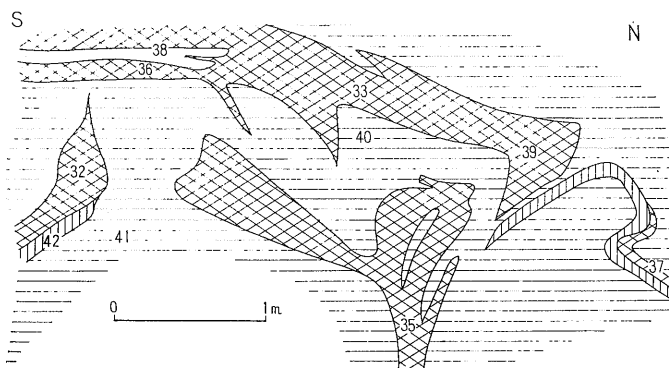
第 3 图-b



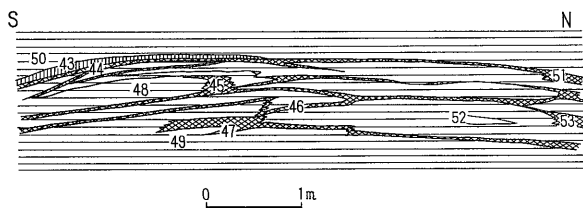
第 3 图-c



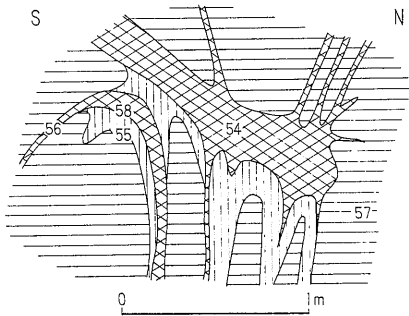
第 3 图-d



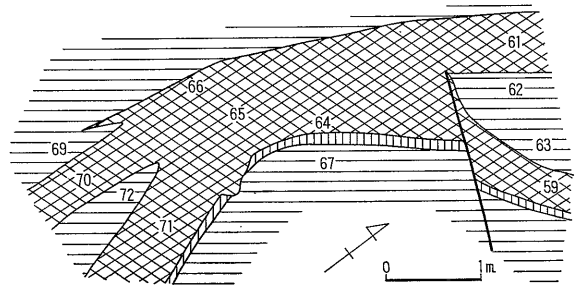
第 3 图-e



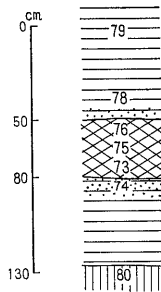
第 3 图-f



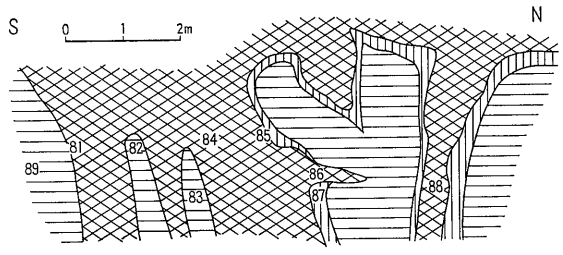
第3図-g



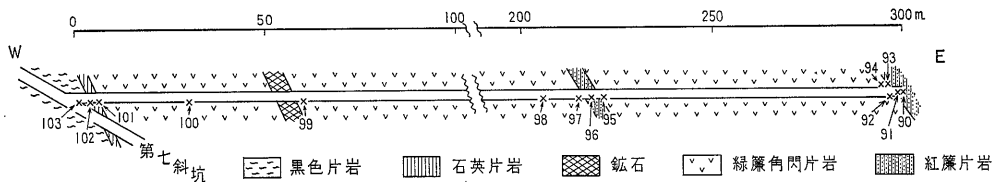
第3図-h



第3図-i



第3図-j



第3図-k

第3図 試料採取位置図  
Location maps of samples  
凡例は a~k で共通

いを用いて 100 ~ 150 メッシュの粒度範囲のものを集めた。鉄乳鉢による粉碎の際には乳鉢からの汚染を防ぐことに留意した。粒度をそろえた試料はスーパーパンナーを用いて、主として硫化鉱物と珪酸塩の脈石鉱物とを分離した。この際、水道水を用いるので、最後に蒸留水で洗浄した。このようにして分離した硫化鉱物はさらにアイソダイナミック・セパレーターを用いて磁鉄鉱など磁性のある鉱物を分離し、つぎに双眼顕微鏡下で手選によって黄鉄鉱など分析鉱物の精選に努めた。しかし、このような分離法では、各種の硫化鉱物相互の完全な単体分離は困難である。重液浮選法を用いても片刃の除去は難しく、また、重液からの分析元素の汚染の問題があるので採用しなかった。

このようにして分離した黄鉄鉱（厳密に言えば上記の

理由から黄鉄鉱濃縮試料で、一般にその純度は80%以上である。（以下同じ）、磁鉄鉱および斑銅鉱は分光分析用グラファイト粉末と、珪酸塩脈石および岩石は NaCl と、1 : 1 に混合して分析に供した。これらの混合物は分光分析法における緩衝剤である。分析は Jaco 3.4 m エバート型分光器を用いて直流アーク法で行なった。発光条件やその他の分析条件および分析に用いたスペクトル線は著者の過去の研究報告（伊藤ら、1967；伊藤、1971）に示したものと同様であるので、ここでは省略することにする。

第1表に黄鉄鉱、第2表にその他の分離鉱物および岩石の分析結果を示した。Zn, Cu, Co/Ni および第2表の Mn, Mg 以外はすべて ppm 単位である。なお、0.5% 以上の数値は検量線の外挿による半定量値である。

地質調査所月報 (第22巻 第7号)

第1表 白滝鉱山の黄鉄鉱中の微量元素

Minor elements in pyrites from Shirataki mine (ppm)

| Sample              | Co    | Ni  | Ag    | Zn%   | Cu% | Pb    | Ba    | Mo  | Mn  | Mg    | Bi | Cd | Co/Ni |
|---------------------|-------|-----|-------|-------|-----|-------|-------|-----|-----|-------|----|----|-------|
| 第八斜坑 下3 テ82 (第3図-a) |       |     |       |       |     |       |       |     |     |       |    |    |       |
| 6001                | 1,300 | 40  | 30    | 0.6   | 1   | 75    | 600   | 80  | 10  | 150   | —  | 40 | 33    |
| 6002                | 850   | 120 | 8     | 0.1   | 0.5 | 40    | 150   | 80  | 2   | 70    | —  | 7  | 7     |
| 6003                | 500   | 50  | 3     | 0.15  | 0.7 | 70    | —     | 30  | 30  | 50    | —  | 20 | 10    |
| 6004                | 1,700 | 65  | 50    | 0.6   | 4   | 75    | 1,500 | 200 | 15  | 150   | —  | 30 | 26    |
| 6005                | 800   | 70  | 5     | 0.45  | 0.3 | 45    | —     | 80  | 15  | 100   | —  | 20 | 11    |
| 6007                | 900   | 140 | 3     | 0.07  | 0.2 | 75    | 100   | 3   | 30  | 1,500 | —  | —  | 6     |
| 8 L ト97~98 (第3図-b)  |       |     |       |       |     |       |       |     |     |       |    |    |       |
| 6010                | 1,100 | 55  | 30    | 0.05  | 3   | 45    | —     | 250 | 25  | 400   | —  | —  | 20    |
| 6013                | 550   | 50  | 10    | 0.09  | 0.2 | 25    | —     | 150 | 15  | 250   | —  | —  | 11    |
| 6015                | 1,100 | 55  | 50    | 0.07  | 3   | 35    | —     | 75  | 35  | 500   | —  | —  | 20    |
| 8 L テ97             |       |     |       |       |     |       |       |     |     |       |    |    |       |
| 6016                | 750   | 75  | 100   | 0.2   | 5   | 30    | —     | 100 | 20  | 150   | —  | 15 | 10    |
| 0 L シ88             |       |     |       |       |     |       |       |     |     |       |    |    |       |
| 6017                | 2,000 | 100 | 80    | 0.05  | 6   | 35    | —     | 400 | 10  | 100   | —  | —  | 20    |
| 10 L セ107S (第3図-C)  |       |     |       |       |     |       |       |     |     |       |    |    |       |
| 6019                | 550   | 55  | 5     | 0.7   | 1.5 | 30    | 500   | 100 | 40  | 100   | —  | 75 | 10    |
| 6021                | 1,200 | 100 | 40    | 0.5   | 5   | 60    | —     | 40  | 25  | 600   | —  | 20 | 12    |
| 12 L シ116 (第3図-d)   |       |     |       |       |     |       |       |     |     |       |    |    |       |
| 6023                | 2,500 | 100 | 80    | 0.65  | 4   | 1,000 | —     | 35  | 350 | 1,500 | —  | 40 | 25    |
| 6024                | 1,500 | 35  | 80    | 0.6   | 15  | 100   | 400   | 50  | 150 | 80    | —  | 50 | 40    |
| 6025                | 1,000 | 40  | 1,500 | 0.2   | 8   | 100   | 500   | 50  | 100 | 35    | 25 | 15 | 25    |
| 6026                | 700   | 50  | 350   | 0.3   | 3   | 200   | —     | 50  | 110 | 100   | 10 | 30 | 14    |
| 6027                | 1,000 | 50  | 80    | 0.6   | 3   | 350   | —     | 20  | 130 | 200   | —  | 50 | 20    |
| 6028                | 800   | 45  | 500   | 0.1   | 7   | 150   | 250   | 45  | 50  | 50    | 10 | 5  | 18    |
| 6029                | 900   | 35  | 800   | 0.25  | 10  | 400   | 700   | 35  | 90  | 60    | 40 | 20 | 26    |
| 6030                | 1,100 | 45  | 350   | 0.2   | 7   | 250   | 1,000 | 80  | 60  | 50    | 8  | 15 | 24    |
| 6031                | 1,000 | 55  | 40    | 0.25  | 4   | 200   | —     | 40  | 70  | 70    | —  | 20 | 18    |
| 21 L ソ138 (第3図-e)   |       |     |       |       |     |       |       |     |     |       |    |    |       |
| 6032                | 2,000 | 45  | 20    | 0.1   | 15  | 80    | —     | 60  | 20  | 40    | —  | 10 | 45    |
| 6033                | 1,500 | 100 | 350   | 0.05  | 10  | 70    | 2,000 | 50  | 200 | 350   | 20 | —  | 15    |
| 6035                | 1,100 | 90  | 80    | 0.05  | 3   | 70    | 200   | 40  | 50  | 80    | 10 | 10 | 12    |
| 6036                | 1,300 | 90  | 15    | 0.05  | 6   | 60    | 80    | 30  | 50  | 150   | —  | —  | 14    |
| 6038                | 1,400 | 90  | 15    | 0.04  | 6   | 100   | 250   | 40  | 40  | 500   | —  | —  | 16    |
| 6039                | 1,700 | 90  | 350   | 0.08  | 8   | 100   | 1,500 | 45  | 200 | 300   | 30 | 8  | 19    |
| 23 L セ141 (第3図-f)   |       |     |       |       |     |       |       |     |     |       |    |    |       |
| 6044                | 3,500 | 80  | 100   | 0.1   | 5   | 30    | —     | 100 | 20  | 100   | —  | 10 | 44    |
| 6045                | 1,500 | 70  | 150   | 0.3   | 10  | 35    | —     | 80  | 20  | 200   | —  | 20 | 21    |
| 6046                | 3,000 | 60  | 40    | 0.65  | 3   | 35    | —     | 200 | 20  | 300   | —  | 50 | 50    |
| 6047                | 1,700 | 110 | 50    | 0.2   | 6   | 45    | —     | 200 | 80  | 150   | —  | 10 | 15    |
| 6048                | 4,000 | 180 | 200   | 0.5   | 2   | 50    | —     | 70  | 200 | 1,000 | —  | 20 | 22    |
| 6051                | 2,500 | 50  | 20    | 0.65  | 1   | 45    | —     | 150 | 25  | 250   | —  | 30 | 50    |
| 6053                | 2,000 | 100 | 50    | 0.1   | 5   | 50    | —     | 150 | 60  | 100   | —  | 15 | 20    |
| 15 L キ126 (第3図-g)   |       |     |       |       |     |       |       |     |     |       |    |    |       |
| 6054                | 500   | 100 | 80    | 0.045 | 7   | 25    | —     | 55  | 20  | 90    | —  | —  | 5     |

## 高知県白滝鉱山の硫化鉱物中の微量元素 (伊藤司郎)

| Sample            | Co    | Ni  | Ag    | Zn%   | Cu%  | Pb    | Ba    | Mo  | Mn    | Mg    | Bi | Cd | Co/Ni |
|-------------------|-------|-----|-------|-------|------|-------|-------|-----|-------|-------|----|----|-------|
| 6056              | 600   | 130 | 80    | 0.055 | 7    | 30    | —     | 65  | 150   | 400   | —  | 5  | 5     |
| 6058              | 800   | 200 | 40    | 0.1   | 4    | 15    | —     | 5   | 150   | 500   | —  | 5  | 4     |
| 25 L チ148 (第3図-h) |       |     |       |       |      |       |       |     |       |       |    |    |       |
| 6059              | 1,000 | 40  | 30    | 0.1   | 0.2  | 80    | —     | 75  | 20    | 300   | —  | —  | 25    |
| 6061              | 900   | 60  | 10    | 0.08  | 1.5  | 60    | —     | 25  | 40    | 500   | —  | —  | 15    |
| 6064              | 800   | 50  | 7     | 0.085 | 1    | 80    | —     | 30  | 20    | 100   | —  | —  | 16    |
| 6065              | 900   | 45  | 50    | 0.065 | 1    | 80    | —     | 45  | 30    | 250   | —  | —  | 20    |
| 6066              | 1,100 | 55  | 20    | 0.03  | 1    | 100   | —     | 75  | 30    | 100   | —  | —  | 20    |
| 6070              | 900   | 45  | 45    | 0.055 | 2    | 200   | —     | 100 | 30    | 300   | —  | —  | 20    |
| 6071              | 1,200 | 50  | 30    | 0.04  | 1    | 150   | —     | 150 | 30    | 200   | —  | —  | 24    |
| 26 L シ147 (第3図-i) |       |     |       |       |      |       |       |     |       |       |    |    |       |
| 6073              | 2,200 | 65  | 45    | 0.2   | 1.5  | 1,000 | —     | 60  | 60    | 800   | —  | —  | 34    |
| 6074              | 700   | 50  | 50    | 0.3   | 2.5  | 2,000 | —     | 35  | 1,500 | 2,500 | —  | 15 | 14    |
| 6075              | 1,500 | 55  | 15    | 0.12  | 1    | 200   | —     | 50  | 30    | 100   | —  | 5  | 27    |
| 6076              | 600   | 60  | 50    | 0.25  | 4    | 300   | —     | 40  | 30    | 50    | —  | 15 | 10    |
| 27 L シ148 (第3図-j) |       |     |       |       |      |       |       |     |       |       |    |    |       |
| 6081              | 800   | 60  | 7     | 0.25  | 2    | 30    | —     | 35  | 10    | 10    | —  | 10 | 13    |
| 6083              | 1,000 | 40  | 3     | 0.15  | 4    | 80    | —     | 15  | 6     | 20    | —  | —  | 25    |
| 6084              | 600   | 150 | 4     | 0.04  | 3    | 60    | —     | —   | 90    | 400   | —  | —  | 4     |
| 6085              | 1,000 | 55  | 200   | 0.8   | 4    | 100   | 400   | 25  | 50    | 80    | 15 | 50 | 18    |
| 6086              | 400   | 20  | 1,500 | 0.5   | 15   | 150   | 800   | 25  | 150   | 200   | 30 | 60 | 20    |
| 6088              | 1,200 | 45  | 1,000 | 0.05  | 9    | 100   | —     | 40  | 100   | 350   | 35 | —  | 27    |
| 源坑通洞 チ61          |       |     |       |       |      |       |       |     |       |       |    |    |       |
| 6108              | 600   | 140 | 80    | 0.08  | 7    | 40    | 350   | 15  | 30    | 300   | —  | 5  | 4     |
| 白滝坑下部 (第7図)       |       |     |       |       |      |       |       |     |       |       |    |    |       |
| 3001              | 700   | 90  | 100   | 0.035 | 3    | 25    | —     | 30  | 15    | 150   | —  | —  | 8     |
| 3003              | 1,000 | 25  | 15    | 0.04  | 1    | 50    | —     | 30  | 50    | 100   | —  | —  | 40    |
| 3004              | 1,500 | 60  | 200   | 0.08  | 0.4  | 150   | —     | 60  | 50    | 20    | 10 | 25 | 25    |
| 3005              | 1,200 | 30  | 100   | 0.08  | 15   | 50    | —     | 30  | 50    | 250   | —  | 5  | 40    |
| 3006              | 1,000 | 50  | 45    | 0.1   | 2    | 25    | —     | 75  | 60    | 150   | —  | 10 | 20    |
| 3007              | 800   | 60  | 10    | 0.15  | 0.25 | 40    | —     | 20  | 10    | 30    | —  | 35 | 13    |
| 3008              | 1,500 | 35  | 5     | 0.08  | 2    | 30    | —     | 70  | 10    | 20    | —  | 7  | 43    |
| 3009              | 1,300 | 25  | 300   | 0.3   | 4    | 200   | —     | 25  | 80    | 35    | 20 | 30 | 52    |
| 3010              | 1,000 | 55  | 100   | 0.05  | 2    | 50    | —     | 25  | 500   | 500   | —  | —  | 18    |
| 3011              | 1,400 | 75  | 30    | 0.01  | 1    | 60    | 1,000 | 25  | 20    | 150   | —  | —  | 18    |
| 3012              | 4,000 | 75  | 60    | 0.01  | 6    | 150   | —     | 100 | 100   | 200   | 25 | —  | 53    |
| 3013              | 800   | 40  | 5     | —     | 0.5  | 150   | —     | 8   | 25    | 150   | —  | —  | 20    |
| 3014              | 800   | 35  | 50    | 0.08  | 2    | 35    | —     | 8   | 30    | 10    | 10 | 8  | 23    |
| 3015              | 1,000 | 150 | 45    | 0.01  | 3    | 30    | —     | 25  | 30    | 50    | —  | —  | 7     |
| 3016              | 1,000 | 60  | 20    | 0.03  | 2    | 50    | —     | 7   | 20    | 250   | —  | —  | 17    |
| 3017              | 1,000 | 70  | 200   | 0.01  | 4    | 70    | —     | 15  | 120   | 200   | —  | —  | 14    |
| 3018              | 2,000 | 55  | 200   | 0.15  | 2    | 45    | —     | 25  | 100   | 150   | —  | 25 | 36    |
| 3019              | 1,500 | 65  | 20    | 0.03  | 3    | 30    | —     | —   | 50    | 300   | —  | —  | 23    |
| 59-72             | 1,000 | 50  | 30    | 0.065 | 1.1  | 110   | —     | 70  | 30    | 250   | —  | —  | 20    |
| 73-80             | 1,100 | 60  | 40    | 0.22  | 2.25 | 900   | —     | 50  | 40    | 300   | —  | 9  | 21    |
| 81-89             | 800   | 60  | 450   | 0.3   | 6    | 90    | 200   | 25  | 70    | 200   | 15 | 20 | 18    |

地質調査所月報 (第22巻 第7号)

第2表 白滝鉱山の岩石および鉱物中の微量元素  
Minor elements in some minerals and rocks from Shirataki mine (ppm)

| Sample             | Co  | Ni  | Ag    | Zn%   | Cu%   | Pb  | Ba    | Mo | Mn%   | Mg%   | V     | Cr    | Co/Ni |
|--------------------|-----|-----|-------|-------|-------|-----|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 第八斜坑 下3テ82 (第3図-a) |     |     |       |       |       |     |       |    |       |       |       |       |       |
| 6004 脈石            | 70  | 20  | 5     | 0.7   | 2.5   | 30  | 3,000 | 30 | 0.1   | 0.7   | 250   | 70    | 2.5   |
| 6005 "             | 40  | 6   | 2     | 1.5   | 0.6   | 30  | 1,500 | 10 | 0.015 | 1     | 400   | 150   | 7     |
| 6006 石英片岩          | 20  | 80  | —     | 0.04  | 0.1   | 50  | 2,500 | —  | 2.5   | 1.5   | 30    | —     | 0.2   |
| 6007 脈石            | 6   | 50  | —     | 0.15  | 0.2   | 20  | 100   | —  | 0.1   | 5     | 10    | 50    | 0.1   |
| 6008 緑簾角閃片岩        | 100 | 120 | 1     | —     | 0.03  | 15  | —     | —  | 0.07  | 5     | 35    | 90    | 0.8   |
| 6009 "             | 50  | 150 | —     | —     | 0.01  | 300 | 2,000 | —  | 0.1   | 1     | 60    | 100   | 0.3   |
| 8L ト97~98 (第3図-b)  |     |     |       |       |       |     |       |    |       |       |       |       |       |
| 6010 脈石            | 30  | 25  | 5     | 0.1   | 2     | 40  | —     | 15 | 0.13  | 2     | 40    | 30    | 1.2   |
| 6010 磁鉄鉱           | 70  | 35  | 3     | 0.03  | 0.1   | 60  | —     | 15 | 0.03  | 0.06  | 1,000 | 200   | 2     |
| 6011 石英片岩          | 40  | 110 | 2     | 0.2   | 0.15  | 250 | 100   | —  | 2.5   | 0.4   | 50    | 80    | 0.3   |
| 6012 "             | 60  | 5   | 2     | 0.3   | 0.3   | 80  | —     | 50 | 0.025 | 0.25  | 100   | —     | 1.2   |
| 6013 磁鉄鉱           | 60  | 14  | 2     | 0.08  | 0.01  | 50  | —     | 10 | 0.03  | 0.1   | 4,000 | 150   | 4     |
| 6014 緑簾角閃片岩        | 40  | 120 | 5     | —     | 0.2   | —   | —     | —  | 0.1   | 2     | 40    | 60    | 0.3   |
| 6015 磁鉄鉱           | 100 | 70  | 3     | 0.05  | 0.3   | 50  | —     | 3  | 0.05  | 0.075 | 600   | 100   | 1.4   |
| 10L セ107S (第3図-c)  |     |     |       |       |       |     |       |    |       |       |       |       |       |
| 6018 石英片岩          | 40  | 45  | 3     | 0.2   | 1     | 30  | —     | —  | 2.5   | 2     | 1,500 | —     | 0.9   |
| 6020 緑簾角閃片岩        | 60  | 30  | —     | —     | 0.2   | 15  | —     | —  | 0.1   | 2     | 10    | 50    | 2     |
| 6021 磁鉄鉱           | 100 | 45  | 4     | 0.04  | 0.8   | 45  | —     | 7  | 0.02  | 0.08  | 1,000 | 350   | 2     |
| 6022 緑簾角閃片岩        | 60  | 120 | —     | 0.02  | 0.3   | 25  | —     | —  | 0.1   | 3     | 20    | 100   | 0.5   |
| 12L シ116 (第3図-d)   |     |     |       |       |       |     |       |    |       |       |       |       |       |
| 6027 磁鉄鉱           | 80  | 500 | —     | 0.05  | 0.01  | 50  | —     | —  | 0.35  | 0.08  | 3,000 | 8     | 0.6   |
| 6028 脈石            | 50  | 150 | 15    | —     | 4     | 25  | —     | —  | 0.05  | 1.5   | 350   | 200   | 0.3   |
| 6028 斑銅鉱           | 150 | 30  | 1,500 | 0.05  | M     | 100 | —     | 20 | 0.01  | 0.05  | —     | —     | 5     |
| 6030 "             | 80  | —   | 200   | 0.08  | M     | 300 | —     | 20 | 0.01  | 0.003 | —     | —     | ?     |
| 6032 緑簾角閃片岩        | 40  | 200 | —     | 0.01  | 0.06  | 50  | 500   | —  | 0.15  | 5     | 100   | 150   | 0.2   |
| 21L ソ138 (第3図-e)   |     |     |       |       |       |     |       |    |       |       |       |       |       |
| 6036 磁鉄鉱           | 15  | 55  | 3     | 0.12  | 0.3   | 60  | —     | —  | 0.07  | 0.3   | 1,500 | 1,500 | 0.3   |
| 6037 斑銅鉱           | 100 | 40  | 2,000 | 0.07  | M     | 80  | 400   | 60 | 0.008 | 0.1   | —     | —     | 2.5   |
| 6040 緑簾角閃片岩        | 80  | 800 | —     | 0.6   | 0.15  | —   | —     | —  | 0.2   | 5     | 8     | 200   | 0.1   |
| 6041 "             | 80  | 60  | 3     | 0.6   | 5     | 40  | 100   | 10 | 0.15  | 1.5   | 25    | 60    | 1.3   |
| 6042 石英片岩          | 70  | 400 | —     | 0.05  | 0.3   | 50  | 100   | —  | 1.5   | 0.3   | 1,200 | 25    | 0.2   |
| 23L エ141 (第3図-f)   |     |     |       |       |       |     |       |    |       |       |       |       |       |
| 6043 石英片岩          | 30  | 250 | —     | 0.015 | 0.2   | 20  | —     | —  | 10    | 1     | 40    | 15    | 0.1   |
| 6048 脈石            | 25  | 350 | —     | 0.25  | 0.005 | 10  | —     | —  | 0.1   | 2     | 40    | 150   | 0.07  |
| 6049 緑簾角閃片岩        | 130 | 250 | —     | 0.03  | 0.01  | 40  | —     | —  | 0.1   | 5     | 500   | 500   | 0.5   |
| 6050 "             | 60  | 70  | 2     | 0.08  | 0.5   | 30  | 350   | —  | 0.1   | 2     | 50    | 50    | 0.8   |
| 6052 石英片岩          | 120 | 100 | 3     | 0.6   | 2     | 30  | 350   | 5  | 0.3   | 1.5   | 50    | 80    | 1.2   |
| 15L キ126 (第3図-g)   |     |     |       |       |       |     |       |    |       |       |       |       |       |
| 6054 磁鉄鉱           | 90  | 50  | 5     | 0.04  | 1     | 80  | —     | 15 | 0.02  | 0.03  | 2,000 | 250   | 1.8   |
| 6055 石英片岩          | 30  | 200 | 2     | 0.05  | 0.2   | 25  | —     | —  | 10    | 2     | 25    | 40    | 0.1   |
| 6056 磁鉄鉱           | 30  | 90  | 3     | 0.04  | 0.3   | 90  | —     | —  | 0.1   | 0.1   | 2,500 | 250   | 0.3   |
| 6057 緑簾角閃片岩        | 40  | 100 | —     | —     | 0.2   | 40  | 2,000 | —  | 0.6   | 5     | 250   | 100   | 0.4   |
| 6058 磁鉄鉱           | 25  | 55  | 4     | 0.04  | 0.01  | 60  | —     | —  | 0.05  | 0.07  | 1,500 | 300   | 0.5   |



## 高知県白滝鉱山の硫化鉱物中の微量元素 (伊藤司郎)

| Sample           | Co  | Ni  | Ag    | Zn%   | Cu%   | Pb  | Ba    | Mo | Mn%  | Mg%  | V     | Cr  | Co/Ni |
|------------------|-----|-----|-------|-------|-------|-----|-------|----|------|------|-------|-----|-------|
| 25L チ148 (第3図-h) |     |     |       |       |       |     |       |    |      |      |       |     |       |
| 6061 磁鉄鉱         | 250 | 20  | 3     | 0.05  | 0.3   | 60  | —     | 60 | 0.04 | 0.2  | 3,500 | 500 | 12    |
| 6062 緑簾角閃片岩      | 50  | 100 | —     | 0.02  | 0.05  | 350 | 200   | —  | 0.15 | 2    | 50    | 80  | 0.5   |
| 6063 "           | 30  | 150 | —     | 0.15  | 0.1   | 400 | —     | —  | 0.1  | 1    | 70    | 70  | 0.2   |
| 6066 磁鉄鉱         | 120 | 25  | 3     | 0.07  | 0.3   | 80  | —     | —  | 0.04 | 0.1  | 800   | 200 | 5     |
| 6067 緑簾角閃片岩      | 60  | 200 | —     | —     | 0.03  | 80  | —     | —  | 0.1  | 4    | 200   | 150 | 0.3   |
| 6069 "           | 40  | 150 | —     | 0.015 | 0.08  | 80  | —     | —  | 2    | 5    | 150   | 100 | 0.2   |
| 6072 "           | 70  | 80  | 2     | 0.2   | 0.8   | 60  | 350   | —  | 0.08 | 0.15 | 400   | 25  | 0.9   |
| 26L シ147 (第3図-i) |     |     |       |       |       |     |       |    |      |      |       |     |       |
| 6073 磁鉄鉱         | 200 | 15  | 2     | 0.04  | 0.2   | 200 | —     | 20 | 0.03 | 0.07 | 3,000 | 300 | 13    |
| 6074 "           | 20  | 80  | —     | 0.06  | 0.005 | 50  | —     | —  | 0.05 | 0.05 | 3,500 | —   | 0.3   |
| 6074 脈石          | 7   | 80  | —     | 0.02  | 0.04  | 40  | —     | —  | 0.3  | 4    | 400   | 30  | 0.1   |
| 6078 緑簾角閃片岩      | 40  | 70  | 2     | 0.2   | 1.5   | 30  | 350   | —  | 0.4  | 5    | 70    | 100 | 0.6   |
| 6079 "           | 70  | 130 | —     | —     | 0.005 | —   | —     | —  | 0.1  | 5    | 8     | 90  | 0.5   |
| 6080 石英片岩        | 25  | 170 | —     | —     | 0.01  | 50  | —     | —  | 20?  | 0.4  | 80    | —   | 0.1   |
| 27L シ148 (第3図-j) |     |     |       |       |       |     |       |    |      |      |       |     |       |
| 6082 緑簾角閃片岩      | 40  | 200 | —     | 0.1   | 0.03  | 50  | 1,000 | —  | 1    | 2    | 100   | 50  | 0.2   |
| 6084 磁鉄鉱         | 50  | 35  | 2     | 0.1   | 0.1   | 20  | —     | 10 | 1    | 0.3  | 1,000 | 600 | 1.4   |
| 6084 脈石          | 1   | 70  | —     | 0.2   | 0.2   | 30  | 100   | —  | 0.1  | 2    | 30    | 150 | 0.01  |
| 6086 斑銅鉱         | —   | 10  | 1,500 | 0.05  | M     | 25  | —     | 8  | 0.01 | 0.15 |       |     | ?     |
| 6087 石英片岩        | 30  | 150 | —     | 0.01  | 0.35  | 100 | 250   | —  | 0.1  | 1.5  | 60    | 90  | 0.2   |
| 6089 緑簾角閃片岩      | 35  | 150 | —     | 0.2   | 0.02  | 200 | 200   | —  | 0.25 | 2    | 60    | 150 | 0.2   |
| 23L 立入 (第3図-k)   |     |     |       |       |       |     |       |    |      |      |       |     |       |
| 6090 紅簾片岩        | 10  | 40  | —     | —     | 0.035 | 20  | 100   | —  | 0.2  | 0.4  | 1     | 20  | 0.2   |
| 6091 石英片岩        | 15  | 40  | —     | —     | 0.01  | 40  | 2,000 | —  | 0.2  | 0.5  | 250   | 50  | 0.3   |
| 6092 緑簾角閃片岩      | 30  | 70  | —     | 0.01  | 0.025 | 10  | 100   | —  | 0.15 | 1.5  | 50    | 50  | 0.4   |
| 6093 絹雲母石英片岩     | 50  | 80  | —     | —     | 0.025 | —   | —     | —  | 0.1  | 1.5  | 70    | 60  | 0.6   |
| 6094 緑簾角閃片岩      | 40  | 200 | —     | —     | 0.07  | 20  | —     | —  | 10   | 4    | 40    | 45  | 0.2   |
| 6095 "           | 80  | 200 | 2     | 0.01  | 0.01  | 10  | —     | —  | 0.1  | 1.5  | 1,200 | 200 | 0.4   |
| 6096 紅簾片岩        | 25  | 50  | —     | —     | 0.003 | 100 | 2,500 | —  | 0.8  | 30?  | 20    | 35  | 0.5   |
| 6097 緑泥片岩        | 50  | 250 | —     | —     | 0.025 | —   | 350   | —  | 0.25 | 4    | 30    | 50  | 0.2   |
| 6098 緑簾角閃片岩      | 40  | 150 | —     | —     | 0.025 | —   | —     | —  | 0.15 | 2    | 70    | 100 | 0.3   |
| 6099 "           | 40  | 100 | —     | 0.015 | 0.04  | —   | —     | —  | 0.2  | 2    | 90    | 50  | 0.4   |
| 6100 "           | 50  | 100 | —     | 0.01  | 0.05  | —   | —     | —  | 0.12 | 1    | 90    | 150 | 0.5   |
| 6101 石英片岩        | 40  | 15  | 3     | 0.01  | 0.8   | —   | 250   | 10 | 0.03 | 0.07 | 7     | 20  | 2.6   |
| 6102 "           | 20  | 100 | —     | —     | 0.015 | 40  | 1,000 | —  | 0.5  | 4    | 250   | 100 | 0.2   |
| 6103 黒色片岩        | 15  | 60  | —     | —     | 0.01  | 40  | 1,000 | —  | 0.3  | 4    | 150   | 100 | 0.2   |

## 5. 考 察

黄鉄鉱中に含まれている微量元素のうちで、本質的に同形置換して存在するのは Co と Ni のみであり、その他の元素で同形置換して存在しているのはごく限られた程度であって、主として単独鉱物の混在または分離されずに残っている他の共生鉱物中に存在していると考えられている (CAMEL ら, 1967)。これらのことは実験的に確かめられている訳ではないが、とくに黄鉄鉱中の Co, Ni の量を取りあげて鉱床の成因指示に利用しようとする

際の根拠の一つとなっている。そこでとくに、Co と Ni<sub>1</sub> をその他の元素から切り離して考察することにしよう。

第3図の各地点において、黄鉄鉱中の Co と Ni の量は見かけ上かなり変動するようであるが、その対数値をとって比較するとそれほど大きな変動でないことがわかる。分光分析法における検量線は対数目盛で作られるので、本来、その分析結果は対数値で比較されるべき性格のものである。また、元素の地球化学的頻度分布のパターンは対数正規分布となることが知られている (AHRES, 1954)。そこで、以下の

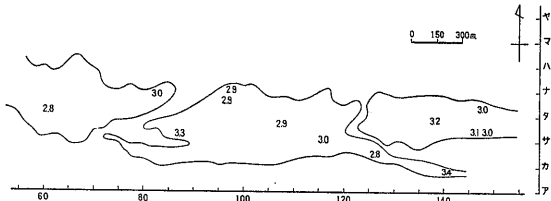
議論では主として対数値または対数目盛を用いることとする。

各地点ごとに黄鉄鉱中の Co, Ni および Co/Ni 比の平均をとり、鉱体平面図に図示した (第4, 5, 6図)。対数値でない Co/Ni 比の値は多少バラツクが, Co と Ni

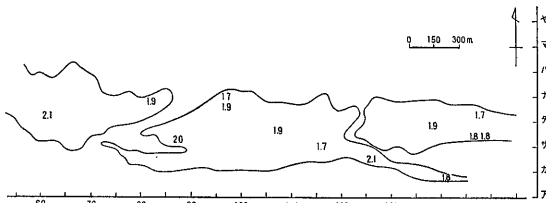
の値は鉱床全域ではほぼ均質であることがわかる。

第7図は白滝本鍾下部のやや広い範囲での試料採取位置およびその分析結果を示したものである。これらのなかから鉱体の走向方向と傾斜方向に並ぶ地点の結果を抜き出し、その変動を第8図に示した。この図においても黄鉄鉱の Co, Ni 含量の変動巾は、分光分析の精度を考慮すれば、かなり小さいといえることができる。比較のために Ag 含量の変動も示してあるが、この場合は非常に大きく変動している。Ag の黄鉄鉱試料における存在状態が Co, Ni の場合とは異なっていることを反映しているのであろう。

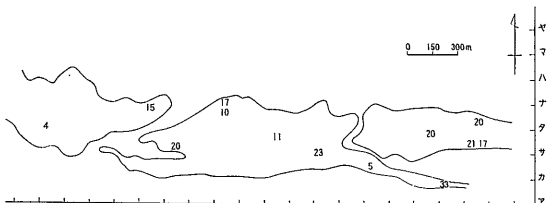
第9図は鉱床の模式柱状図における Co, Ni および Co/Ni 比の分布を示したものである。この図からも明らかに、Co は珪酸塩に比較して極端に黄鉄鉱中に濃集する。それに対して Ni は珪酸塩と黄鉄鉱でその含量にそれほど差が認められない。このことは Co と Ni の地球化学的な特質の差を示していると思われる。Co は



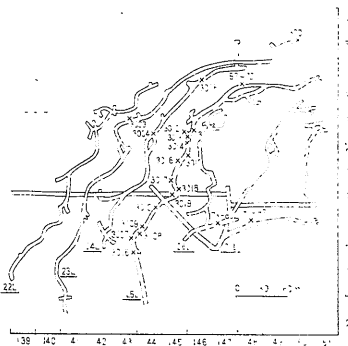
第4図 黄鉄鉱の Co 含量の分布 (log ppm)  
Distribution of cobalt content in Pyrites



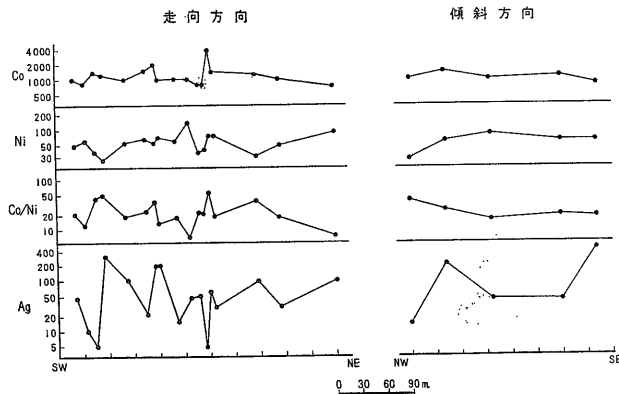
第5図 黄鉄鉱の Ni 含量の分布 (log ppm)  
Distribution of nickel content in Pyrites



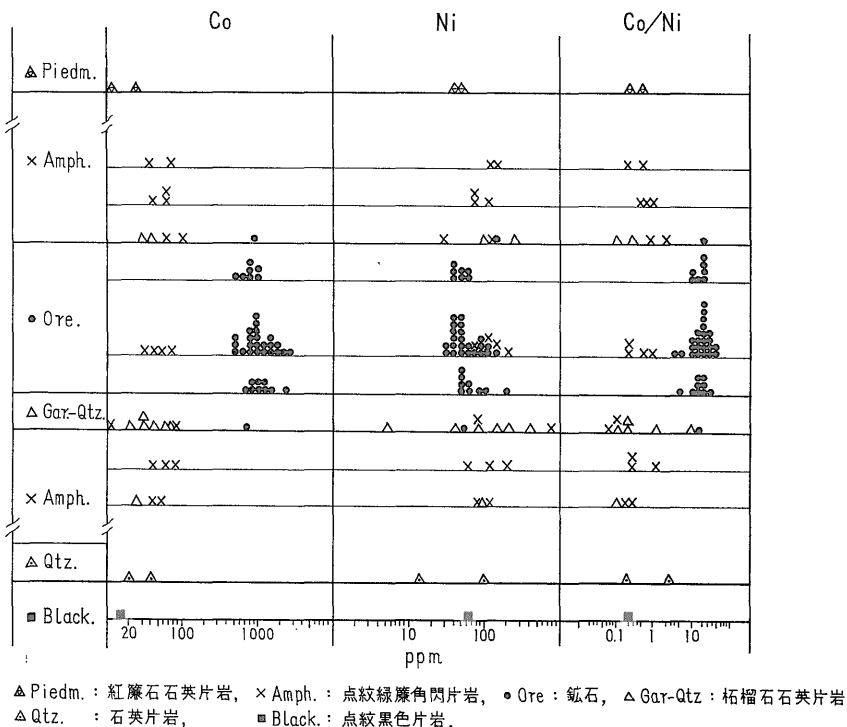
第6図 黄鉄鉱の Co/Ni 比の分布  
Distribution of cobalt/nickel ratio in Pyrites



第7図 白滝鉱床下部試料採取位置図および分析結果  
Sampling map of the lower part of the Shirataki mine and results of analysis



第8図 白滝本鍾下部の黄鉄鉱中の微量元素の走向方向および傾斜方向の変動  
Strike and dip side variations of minor elements in pyrites of the lower part of the Shirataki mine



第9図 白滝鉱床の模式柱状図における Co, Ni および Co/Ni 比の変動  
 Variations of cobalt, nickel and cobalt/nickel ratio in the  
 Shirataki mine corresponding the general columnar section

親鉄元素としての性格が卓越しているのに対して、Ni は親鉄と親錳の両性格を合せ持っていることに起因しているのであろう。黄鉄鉱の分析試料は鉱体の上盤側、中央部、下盤側に分けて図示してあるが、それらの間で Co, Ni はともにその頻度分布に差が認められず、Co/Ni 比も鉱体の上盤際から下盤際に至るまで統計的にほとんど差が現われていない。

以上のように、白滝鉱床においては、狭い地点においても、やや広い地域にわたっても黄鉄鉱中の Co, Ni の量の均質性は明らかである。最近、CAMBEL ら (1967) はチェコスロバキアの各種の鉱床および HEGEMANN (1943) や GAVELIN ら (1947) のヨーロッパ各地の鉱床のデータを用いて、種々の成因をもつ黄鉄鉱の地球化学的研究を行ない、黄鉄鉱中の Ni, Co 含量から黄鉄鉱を含む鉱床の成因が解明できると結論している。同生・堆積性の鉱床の黄鉄鉱は Co, Ni 含量が広域にわたってきわめて均一であることが大きな特徴で、この特徴のみが堆積起源の黄鉄鉱を診断する手段であると述べている。変成による再結晶作用の結果、黄鉄鉱中の Co は Ni に対して相対的に濃集するようになるが、初期の成

因の特長は変成後も保たれていると考えているようである。

白滝鉱床で得られた結果と鉱床学的にこの種の鉱床が海底噴気または熱水性の同生・堆積性の鉱床であろうとする考えとは上述の CAMBEL らの推論を支持している。しかしながら、HEGEMANN や CAMBEL らの結論はあくまでも経験的・統計的事実に基づくもので、理論的・実験的な裏づけはなされていない。今後、その方面の検討が必要と考えられる。また、同一成因の鉱床内においてさえも、一般的ルールからはずれる試料がいくつか見いだされるのが普通である。とくにこれらの例外的試料について、鉱体上の位置や共生鉱物などの観点から、その原因を究めることが必要であろう。

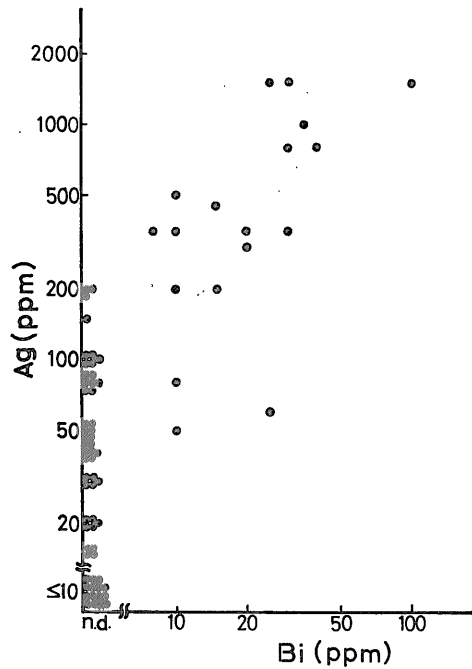
白滝鉱床で得られたデータの中で、とくに高 Ni 含量を示す黄鉄鉱試料に Mg 含量も異常に高いものが認められる。このような試料は鉱体の細脈部や鉱染状鉱などに多く、未分離の Mg 鉱物 (例えば緑泥石) の存在が考えられる。また、Ni と Mg の地球化学的関連はよく知られており (例えば AHRENS, 1953; GOLDSCHMIDT, 1954; RINGWOOD, 1956; NICKEL, 1954), したがって、例

外的な高 Ni 含量の黄鉄鉱試料の Ni の一部は Mg 鉱物に由来している可能性が考えられる。

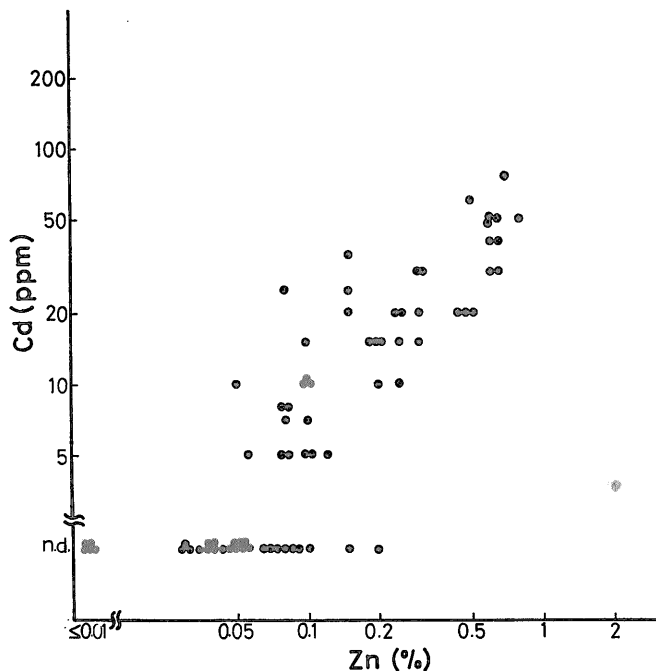
黄鉄鉱中に Co, Ni が同形置換して存在することに関しては結晶化学的にも十分に検討されているわけではない。HEGEMANN (1943) によれば, Co, Ni が黄鉄鉱中の Fe を同形置換しうる上限の含量は Co で 2.5%, Ni で 0.1~0.15% であって, これ以上の含量の場合は Co や Ni の単独鉱物の存在を意味する。合成  $\text{CoS}_2$  および  $\text{NiS}_2$  の結晶化学的・物理的特長を黄鉄鉱と対比して, 黄鉄鉱に対する Co, Ni の地球化学的挙動を検討しているが, 明解な説明は得られていない。これらの問題の解決には, より詳細な合成実験による研究が必要であろう。

前述したように, Co, Ni 以外の元素は黄鉄鉱の結晶格子中に同形置換して存在する量はわずかであると考えられており, 検出されるそれらの微量元素の大部分は単独鉱物または分離されていない主要構成鉱物中に存在しているとされている。このような考え方は, あくまでも経験的なもので, 実証されているわけではない。ある微量元素の存在がきわめて erratic であるとか, 黄鉄鉱の分離精度をあげていくと微量元素の検出量が減少していくとかの事実がその証拠とされる。

その他の微量元素



第10図 白滝鉱山の黄鉄鉱中の Bi と Ag の関係  
Relation diagram between Bi and Ag contents  
in pyrites from the Shirataki mine



第11図 白滝鉱山の黄鉄鉱中の Zn と Cd の関係  
Relation diagram between Zn and Cd contents  
in pyrites from the Shirataki mine

白滝鉱山の黄鉄鉱の Ag 含量はバラツキが大きい。概して、Cu 含量の高い試料に Ag の存在量が高い。このことは混在する Cu 鉱物中に Ag が存在しているようにも思わせるが、それにしては Ag と Cu との相関係数 ( $r = +0.54$ ) は必ずしも高くない。それは例外が多いことを意味している。そこで、むしろ Ag 鉱物の存在を考えて、その鉱物が Cu 鉱物と共生する機会が多いことを示しているとの方が考え易い。竹田 (1960b) は白滝鉱山のハネコミ鉱中に自然銀・輝銅銀鉱の存在を記載している。顕微鏡観察から、これらの銀鉱物は Cu 鉱物 (輝銅鉱・斑銅鉱) に密接に伴われているが、それらは固溶体の離溶によって形成したものではなく、Cu 鉱物中に細脈状の自然銀が存在し、それと Cu 鉱物とが反応して輝銅銀鉱が生成したと結論している。上述の Ag に関するデータの解釈は竹田によるこのような観察結果からも支持される。

白滝鉱床の黄鉄鉱に Bi がときどき検出される。Bi の検出される黄鉄鉱はほとんどが 200 ppm 以上の Ag を含んでおり、第10図に示したように Bi と Ag との間には正の相関関係が認められた (相関係数  $r = +0.74$ )。このことと Ag 鉱物の産状とから、Bi はおそらく銀鉱物に伴われて存在していると考えられる。

Cd は Zn と地球化学的挙動が類似し、閃亜鉛鉱など Zn 鉱物中に濃集することが知られている。白滝鉱床の黄鉄鉱で検出された Cd は Zn とかなり密接な相関関係を示し (相関係数  $r = +0.83$ , 第11図), 黄鉄鉱試料中に混在する Zn 鉱物に含まれていることを暗示している。

Mo は白滝鉱床の黄鉄鉱には普遍的に見いだされる。その頻度分布は第12図で明らかなように対数正規分布である。また、脈石鉱物や母岩の珪酸塩には濃集されていない<sup>注1)</sup>。黄鉄鉱試料に混在していると考えられる他の硫化鉱物との関係をみるために、主要元素との相関係数を計算した結果、Cu, Pb, Zn, Mg, Mn に対するその値は、それぞれ、0.10, 0.02, 0.31, -0.04, -0.12であった。これらの値は Mo とこれらの元素、しいてはそれらの元素を主成分とする鉱物との間に相関関係が全く存在しないことを表わしている。第3図の図表からも認められるように、Co や Ni ほどではないが、局所的な定値性は著しい。これらの結果から、Mo は Co や Ni と同様に黄鉄鉱中に同形置換して存在している可能性も考えられる。

CAMBEL ら (1967) は同成黄鉄鉱中に Mo の高含量のものが多くと述べている。FLEISCHER (1955) のまとめた硫化鉱物中の微量元素に関する報告においては、黄

注1) この点がやはり同じように均質性を示した Pb の分布と異なる。

鉄鉱に限らず他の硫化鉱物にも、Mo が検出された例はごくまれで、過去において特別に注目されたことはないようである。わが国の黒鉄鉱床においては、黄鉄鉱に Mo の含量が高いことが知られている (佐藤ら, 1969; 高橋, 1966) が、その存在状態は明らかにされていない。これらのことから、上述の黄鉄鉱中の Mo の分析結果は、Mo の地球化学的挙動に関して、今後の興味ある研究課題を提起しているように思われる。

Mn は白滝鉱床の下盤 (場所によっては上盤にあることもある) の石英片岩にとくに高含量である (第12図)。この石英片岩は普遍的にザクロ石を含有しているので、Mn の多くはザクロ石に由来していると考えられる。黄鉄鉱中で検出された Mn の一部もそのような珪酸塩鉱物の混在によるのかもしれない。分析例は少ないが、硫化鉱物から分離した脈石のデータによれば、かなり高含量の Mn が検出されていることもこの推定を裏づけている。

黄鉄鉱中で検出されたその他の元素、Cu, Pb, Zn, Mg, Ba はそれらを主要成分とする鉱物、例えば黄銅鉱・斑銅鉱・方鉛鉱・閃亜鉛鉱・緑泥石・重晶石などの混在に由来する部分が大いと考えている。

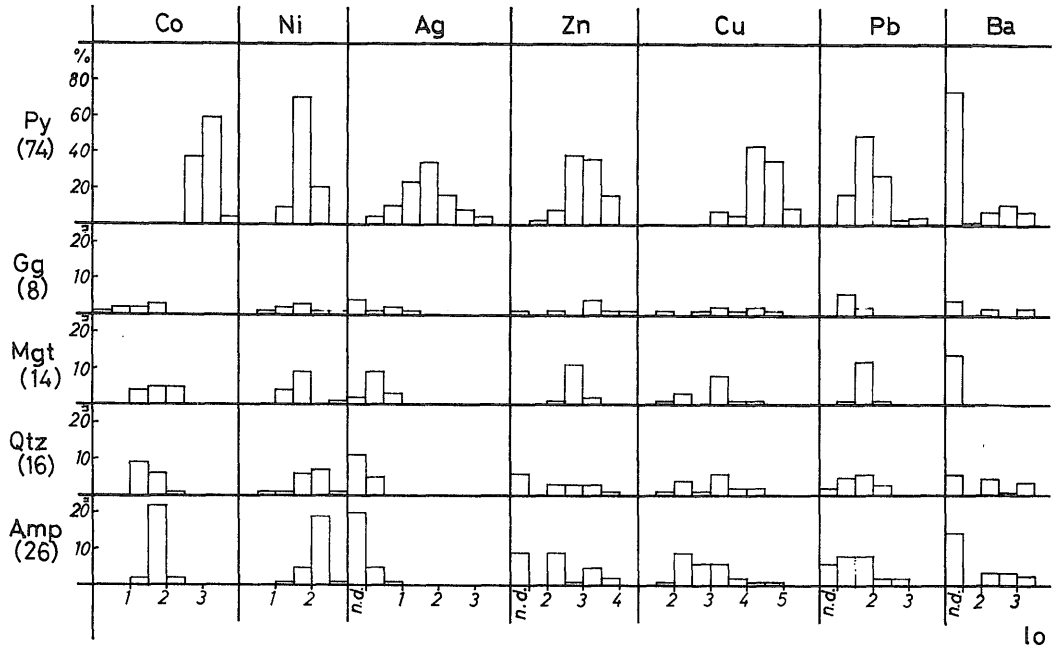
これらの微量元素の存在状態についてはエレクトロンプローブ・マイクロアナライザーなど微少部分の分析が鉱物を分離することなしにできる機器を用いて、今後さらに詳細に検討するつもりである。

## 6. 変成度の異なる層状含銅硫化鉄鉱床の対比

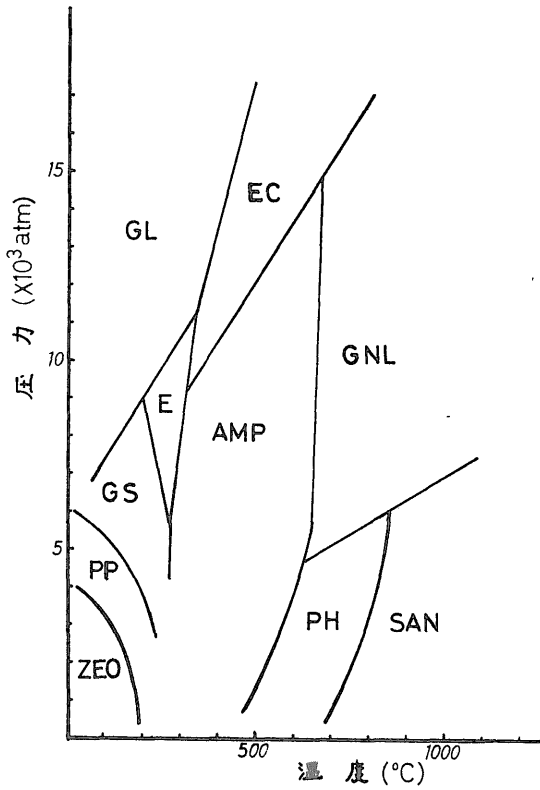
変成作用による鉱物の再結晶の際に鉱物中の微量元素はどのような挙動を示すかということは興味を引く問題である。

前述したように、CAMBEL ら (1967) や HEGEMANN (1943) は変成度の異なる同生鉱物中の黄鉄鉱の Co と Ni 含量を対比して、黄鉄鉱中の Co は変成度が高くなるにつれて増加する傾向を見いだしている。しかし、CAMBEL らの対比した変成鉱床のうち高度の変成を受けた鉱床の中には、広域動力変成作用後に花崗岩質貫入岩による熱変成を受けた鉱床も含まれており、熱変質によって黄鉄鉱が磁硫鉄鉱に変化している箇所の試料のデータがかなりの頻度で対比に用いられている。熱変質という要因が加わればそれだけデータの解析は複雑化するはずであるが、そのことに関する検討は行なわれていない。

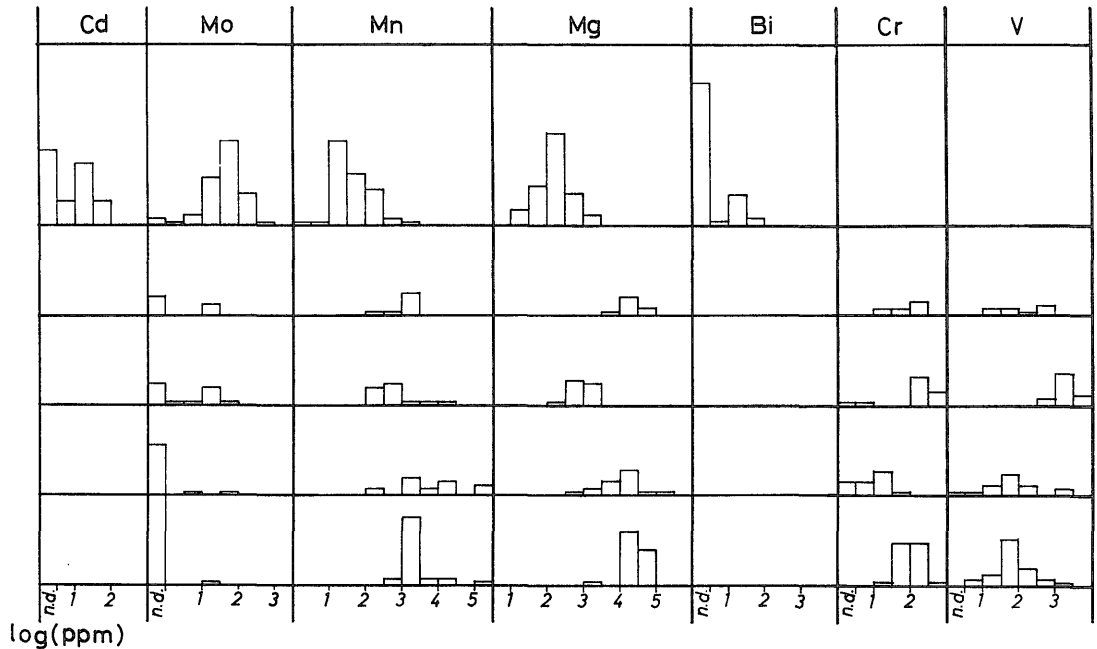
ここで対比しようとしている鉱床は滋賀県の土倉鉱床、静岡県の大竜川流域の鉱床群、および高知県の白滝鉱床である。これらの鉱床はいずれも古生代末期の黒色粘板岩または黒色片岩中に、ほぼ整合的に存在する塩基



第12図 白滝鉱山の鉱石および母岩の  
 Py: 黄鉄鉱 Gg: 脈石鉱物 Mgt: 磁鉄鉱 Qtz: 石英片岩 Amp: 緑簾角閃片岩 n.d: 検出限界以下



第13図 各変成相の温度・圧力範囲図 (都城, 1965)  
 Temperature and pressure ranges of metamorphic phases  
 GL: 藍閃石片岩相 EC: エクロジライト相 GS: 緑色片岩相  
 E: 緑簾石角閃岩相 AMP: 角閃岩相 GNL: 白粒岩相  
 PH: 輝石ホルンフェルス相 SAN: サニデナイト相  
 ZEO: 沸石相 PP: プドウ石-ベンパリ石変成グレイワック相



微量元素の頻度分布図

Frequency diagrams of minor elements in pyrites, gangues, magnetites, quartz schist and amphibolites from the Shirataki mine

性岩または塩基性凝灰岩を原岩とする岩石を母岩として  
いること、いずれの鉱床も地層にほぼ調和して存在する  
こと、含銅黄鉄鉱を主体とする鉱床であることなど、地  
質学的・鉱床学的に多くの類似点を有している。これら  
の類似点に基づいて、上記鉱床はいずれも層状含銅硫化  
鉄鉱床として分類される。地理的に相互に遠く離れて  
いるという難点はあるが、同じ鉱床タイプに属し、しか  
も、以下に述べるように、変成度がそれぞれ異なってい  
るので、それらの微量元素のデータを対比して、変成度  
との関連を調べた。

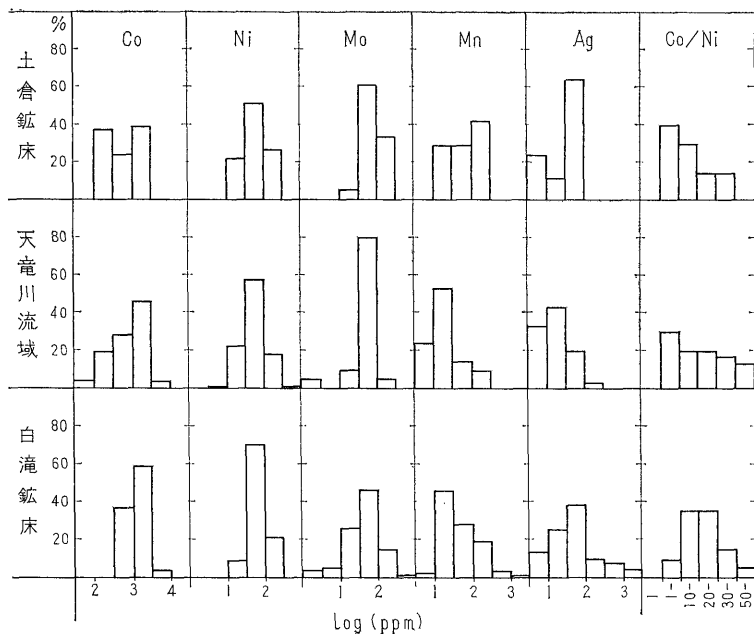
第13図は都城（1965）による各変成相のおおよその温  
度圧力範囲を示したものである。土倉鉱床は未変成ない  
しごく弱い変成しか受けていない鉱床とされ、第13図に  
おける沸石相ないしそれ以下の温度圧力範囲の変成相に  
対応している。鉱石鉱物は非常に細粒である。天竜川流  
域の鉱床群は第13図の緑色片岩相の変成相を示す緑色片  
岩中に胚胎している。これらの鉱床に対して白滝鉱床  
は、前述したように、緑簾石角閃岩相に相当する変成作  
用を受けた岩石を母岩としており、鉱床も母岩とともに  
変成されたと考えられているので、上記2者よりはさらに  
高度の変成を受けた鉱床であるといえる。

第14図にこれらの鉱床の黄鉄鉱の主な微量元素含量を  
頻度分布図として示した。土倉鉱床は Co 含量に関して

2種類の黄鉄鉱が存在するために、Co の頻度分布図は  
2つのピークを持っている（伊藤ら、1968）。天竜川流域  
では層序の異なるいくつかの鉱床を含んでいるために、  
Co の頻度分布はやや拡散しているが、それぞれの層序  
別に分類すると、おのおの特長ある分布を示し、ある層  
序では著しい均質性を示すことが明らかにされている  
（伊藤、1971）。白滝鉱床は一つの鉱体ということもあ  
って、黄鉄鉱中の Co, Ni 含量はともに均質性が著しい。

これらの鉱床別の頻度分布図を比較すると、Co と Ni  
はともにほぼ同じ範囲内にあり、同じ位置にピークがあ  
る。このような傾向は Mo でも認められる。これらの  
ことはわが国のこの種の鉱床の特長を示している。先に  
著者はわが国の各種の鉱床に産する黄鉄鉱の微量元素含  
量を成因別に分類して対比した（伊藤ら、1969）。その結  
果、層状含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱は Co, Ni の含量が  
特長的に高いことが明らかにされた。この特長は主とし  
てこの種の鉱床が塩基性岩と成因的に関連していること  
に起因していると考えている。

このように Co, Ni 含量の頻度分布の上からは変成度  
の違いによる差は明確でない。一方、Co/Ni 比の頻度分  
布をみると変成度の増加とともに、相対的に Co が濃集  
していく傾向が明らかに認められる。この傾向が本質的  
に変成作用の強弱に起因しているとする考え方のなかに



第14図 変成度の異なる鉱床の黄鉄鉱の微量元素含量の頻度分布図  
 Frequency diagrams of minor elements in pyrites from Tsuchikura mine (41 samples),  
 mines in Tenryu River basin (76 samples) and Shirataki mine (74 samples)

は、この種の鉱床の黄鉄鉱が変成を受ける前は、いずれの鉱床においても、土倉鉱床の黄鉄鉱の Co/Ni 比に近い頻度分布を持っていたということが前提となっている。

HEGEMANN (1943) は、斑晶状の黄鉄鉱は常にその石基の黄鉄鉱より Co/Ni 比が高いことを見いだしており、堆積性の黄鉄鉱は一定含量の Co(20 ppm), Ni (200ppm) を含み、変成度の増加とともに Co/Ni 比が増加していくと述べている。これに対して CAMEL ら (1967) は変成作用の強弱による黄鉄鉱中の Co, Ni の変動についての HEGEMANN の推論を支持しながらも、変成前の堆積性黄鉄鉱の Co, Ni 含量は地域ごとまたは鉱床ごとに異なると主張した。しかし、Co/Ni 比に関しては言及していない。

わが国の層状含銅硫化鉄鉱床の成因はまだ確定されているわけではないが、その黄鉄鉱を生成させた地質環境は広範囲にわたって類似していただろうと考えられるので、初期の Co, Ni 含量および Co/Ni 比の頻度分布パターンも類似していただろうと推定される。しかしなお、未変成のこの種の鉱床の黄鉄鉱の分析データを数多く集めて、上記前提の真偽を確かめることが必要であると考えている。

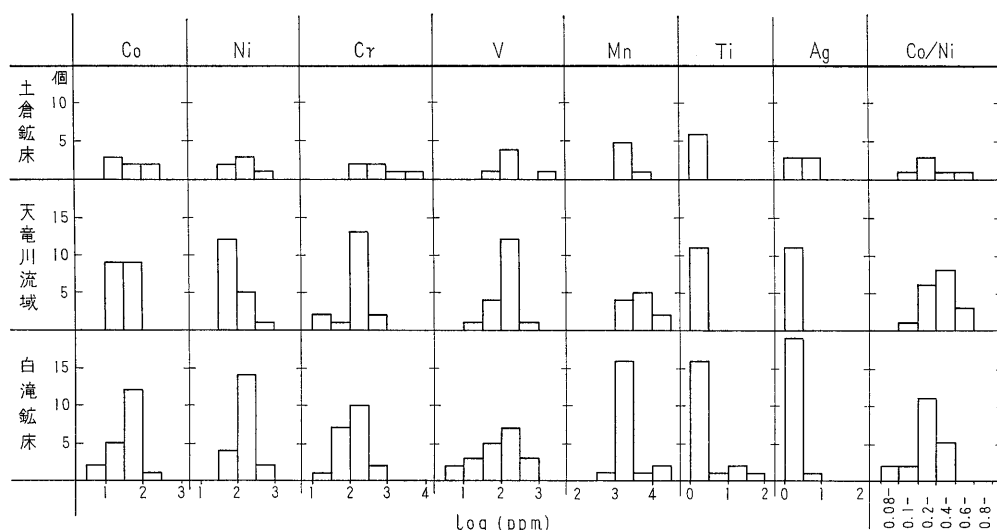
変成作用の程度が強まると黄鉄鉱中の Co/Ni 比が増

加する傾向が実在するとすれば、それは黄鉄鉱が変成作用によって再結晶する際に、Co は黄鉄鉱の結晶格子内に残留し、Ni は吐き出されることを意味している。吐き出された Ni は単独鉱物を作るかまたは共生している他の鉱物中に取り込まれることになるものと思われる。高変成鉱床においても Ni の単独鉱物の存在は見いだされていないので、後者の場合が考え易い。CAMEL らはその鉱物として磁硫鉄鉱を取り上げ、確かに変成度が高くなると黄鉄鉱と共生する磁硫鉄鉱の Ni 含量は Co に較べて高くなる傾向があるようだと言っている。

しかし、土倉鉱床および白滝鉱床ではほとんど磁硫鉄鉱を産しないので、他の共生鉱物を考えなければならない。そのような鉱物として、Mg と Ni の地球化学的類似性から、Mg-珪酸塩が考えられる。黄鉄鉱と共生する Mg-珪酸塩は主として緑泥石であるが、鉱石から分離した緑泥石の分析データは数少なく、また、それと比較すべき母岩中の緑泥石の分析データに欠けている。そこで、ここでは一応それに代わるものとして、脈石および鉱床近傍の緑泥石を含む母岩の分析データを対比した。その結果を第15図に頻度分布図としてまとめた。分析数が少ないので縦軸は個数で表わしている。

土倉鉱床の分析例は非常に少ないので、天竜川流域の鉱床群と白滝鉱床を較べると、一見確かに、Ni 含量は白





第15図 変成度の異なる鉱床の鉱体近傍の母岩および脈石の微量元素含量の頻度分布図  
 Frequency diagrams of minor elements in country rocks of the Tsuchikura mine (upper), the mines in Tenryu River basin (middle) and the Shirataki mine (lower)

滝鉱床で高いものが多くなっている。Co/Ni 比も明らかに変成度が增大するほど小さくなることが認められる。もし、この傾向が一般的に実在するものとすれば、それは変成作用による再結晶の際に黄鉄鉱中に存在していた Ni が Mg-珪酸塩へ移行したことを示していると考えてもよいであろう。

## 7. ま と め

高知県白滝鉱床は高度の変成作用を受けた層状含銅硫化鉄鉱床の一つである。本鉱床の黄鉄鉱74試料、磁鉄鉱14試料、斑銅鉱4試料、鉱床母岩44試料および脈石鉱物8試料の微量元素含量を分光分析法により定量し、試料採取位置とともに表示した。得られた結果の主なもの次は次の通りである。

1. 黄鉄鉱の Co および Ni 含量は、その対数値を比較すると、鉱床全般にわたってきわめて一様な値を示した (Co, 平均値 1250 ppm, 相対標準偏差値 0.58; Ni, 70 ppm, 0.51)。この事実の鉱床成因論における意義を CAMPBELL ら (1967) の研究結果を参照して考察した。
2. 黄鉄鉱中の Ag の存在は不均質で銀鉱物の混在を暗示した。また、Ag と Bi は相関関係を示し、黄鉄鉱試料に検出された Bi は混在する銀鉱物中に存在すると推論した。
3. 黄鉄鉱中の Mo は Co や Ni に近い均質性を示し、それらの一部は Co や Ni と同様に黄鉄鉱中に同形置換して存在している可能性が考えられることを指摘した。

4. 黄鉄鉱に検出された上記以外の微量元素はすべて、混在する他の鉱物中に存在していると考えた。

5. 変成度の異なる同種の3鉱床 (滋賀県土倉鉱床、静岡県天竜川流域の鉱床群、高知県白滝鉱床) の黄鉄鉱および鉱床母岩などの分析データを対比し、変成度の増加とともに黄鉄鉱の Co/Ni 比は増大する傾向があることを示した。一方、共存する Mg-珪酸塩 (例えば緑泥石) の Co/Ni 比は変成度の増加にしたがい減少する傾向があることを示唆した。これらのことは変成作用による再結晶の際に、Co は黄鉄鉱中に残留し、Ni は黄鉄鉱から Mg-珪酸塩へ移行する可能性を示していると論じた。

謝辞 鉱床調査と試料採取にあたり、日本鉱業株式会社白滝鉱業所の当時の所長であられた島田衛博士、探査係長の秤信男氏および探査係員の方々に種々お世話になった。また、金属鉱物探鉱促進事業団の竹田英夫博士および本所の安藤厚技官には、この研究の過程で数々の有益な助言を載いた。記して感謝の意を表する次第である。

## 引用文献

- AHRENS, L. H. (1953): The use of ionization potentials, Part 2. *Geochim. Cosmoch. Acta*, vol. 3, p. 1-29.
- AHRENS, L. H. (1954): The lognormal distribution

- of the elements, *Geochim. Cosmoch. Acta*, vol. 5, p. 49-73.
- CAMBEL, B. & JARKOVSKY', J. (1965): Die Geochemie des Pyrits und ihre Verwertung beim Studium der Genese der Lagerstätten. *Carpatho-Balkan Geol. Assoc. VII Congress, Sofia*.
- CAMBEL, B. & JARKOVSKY', J. (1967): *Geochemie der Pyrit einiger Lagerstätten der Tschechoslowakia*. VSAV, Bratislava.
- CAMBEL, B. & JARKOVSKY', J. (1969): *Geochemistry of Pyrrhotite of various genetic types*, Komensky' Univ. Bratislava, 333 pp.
- CARSTENS, C. W. (1942): Über den Co-Ni-Gehalt norwegischer Schwefelkies-vorkommen. *Kgl. Norske Videnskabs. Selskabs, Forth.*, vol. 15, p. 165-168.
- FLEISCHER, M. (1955): Minor elements in some sulfide minerals, *Econ. Geol. Fifteenth Anniv. vol.*, p. 970-1024.
- GAVELIN, S. & GABELSON, O. (1947): Spectrochemical investigation of sulfide minerals from ores of Skellefte district, *Sver. Geol. Undersökn.*, sec. C. No. 491, Årsbok 41, No. 10, p. 1-45.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1954): *Geochemistry*. Oxford Univ. Press, London.
- HEGEMANN, F. (1943): Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit, *Zeitschr. angew. Miner.*, vol. 4, p. 122-239.
- 秀 敬 (1954): 高知県白滝鉱山付近の地質構造, 広大地研報, no. 4, p. 47-83
- 伊藤司郎・兼平慶一郎 (1967): 滋賀県土倉鉱床の硫化鉱物の微量成分, とくにコパルト, ニッケルについて, 鉱山地質, vol. 17, p.251-
- 260
- 伊藤司郎・佐藤壮郎 (1969): 黒鉱の微量成分元素について, 3 鉱学会シンポジウム講演要旨集, p. 89-93.
- ITOH, S. (1971): Chemical Composition of Country rocks and Minor Elements in Sulfide Minerals from Bedded Cupriferous Pyrite Deposits of Tenryu River Basin, *Bull. Geol. Surv. J.*, vol. 22, p. 117-132.
- 都城秋穂 (1965): 変成岩と変成帯, 岩波書店
- NICKEL, E. H. (1954): The distribution of major and minor elements among some coexisting ferromagnesian silicates, *Amer. Mineral.*, vol. 39, p. 486.
- RINGWOOD, A. E. (1956): Melting relationships of Ni-Mg olivines and some geochemical implications. *Geochim. Cosmoch. Acta*, vol. 10, p. 297-303.
- 佐藤壮郎・伊藤司郎 (1969): 小坂鉱山内の岳西鉱床の微量成分, 鉱山地質, vol.19, p. 72
- 島田 衛・他2名 (1967): 白滝鉱山産水銀鉱物について, 鉱山地質, vol. 17, p. 1-8
- 高橋 清 (1966): 黒鉱および黒鉄鉱物の微量成分, 日鉱誌, vol. 82, p. 1065-1071
- 竹田英夫 (1960 a): 高知県白滝鉱山の地質と鉱床一I, とくに本鉱床周辺の地質構造について, 鉱山地質, vol. 10, p. 85-93
- 竹田英夫 (1960 b): 高知県白滝鉱山の地質と鉱床一II, とくに鉱床の形態および鉄石の特質について, 鉱山地質, vol. 10, p. 127-140
- YAMAOKA, K. (1957): On the Apophyses of Ore Bodies found at the Shirataki Mine in Shikoku, *Fac. Sci., Kumamoto Univ.*, Ser.B. sec. 1, Geol., p. 123-131.