

## 資 料

543.6 : 553.3/.4(47)

### ルードヌィ アルタイ地方多金属鉱床中のカドミウム\*

A. N. リドビーノビッチ\* Kh. A. ベスパエフ

岸 本 文 男\*\*訳

カドミウムは、ルードヌィ アルタイ地方多金属鉱床群の工業上もっとも重要な随伴元素の一つである。鉱石中における Cd の分布は亜鉛の分布に直接規制されているが、それは両者の化学的性質と結晶学的性質がいずれもよく似ているためと解される。当該鉱石の Cd 含有量と Zn 含有量の相関係数は、一般に +0.80—+0.95 を示す。したがってこの値を考慮すると、鉱石中の Cd 品位でなく、Zn 含有量に対する Cd 含有量の比をとった方が合理的と思われる。

ルードヌィ アルタイ地方のすべての多金属鉱床の場合、Cd と Zn の平均重量品位の比は全体として非常によく似た値を示し、通常、0.0045—0.0055 の範囲に収まるが、まれにはそれより幾らか大きい場合や、あるいは小さい場合もみられることがある。黄鉄鉱・閃亜鉛鉱・黄銅鉱・方鉛鉱の量的関係が

第 1 表 ルードヌィ アルタイ地方多金属鉱床群初成鉱石中の平均 Cd/Zn 重量比

鉱 床	鉱 石	Cd・10 <sup>2</sup> /Zn
1	2	3
レニノゴールスク鉱産域		
レニノゴールスク鉱床田	Pb-Zn 鉱石	0.45(≥100)
	Cu-Zn 鉱石	0.60(>100)
チシンスコエ鉱床オスノブナーヤ鉱体	全鉱石タイプ	0.48(687)
	素硫化鉄鉱石 (有色金属に関してはバ ランスシート外鉱石)	0.38(32)
	Cu-Zn 鉱石と Cu 鉱石	0.47(114), 0.91(13)
	Pb-Zn 鉱石 a) 緻密鉱石 b) 細脈-鉱染鉱石	0.49(333) 0.47(208), 0.34(30)
チシンスコエ鉱床セベロ=ザールパドナヤ鉱体	Cu-Zn 鉱石	0.57(~10)
	全鉱石タイプ	0.45(134), 0.41(38)
シュエバ鉱床	素硫化鉄鉱石 (有色金属に関してはバ ランスシート外鉱石)	0.38(75)
	Cu 鉱石および Cu-Zn 鉱石	0.44(52)
	Pb-Zn 鉱石 a) 緻密鉱石 b) 細脈-鉱染鉱石	0.39(27) 0.52(166)
	全鉱石タイプ	0.49(12)
ズイリャーノフスク鉱産域		
ボガティレボ鉱床	Zn-Pb 鉱石	0.5(29)
	全鉱石タイプ	0.54(346)
ズイリャーノフスク鉱床	内訳: a) 第 8 坑準以上の鉱石 b) 第 8 坑準以下の鉱石	0.56(100) 0.54(246)
	緻密 Pb-Zn 鉱石	0.49(12)
	全鉱石タイプ	0.5(16), 0.87(4)
	全鉱石タイプ	0.49(54), 1.0(5)
第 2 グレホフスコエ鉱床	全鉱石タイプ	0.5(16), 0.87(4)
スネギレフスコエ鉱床	全鉱石タイプ	0.49(54), 1.0(5)

\* A. H. Литвинович, X. A. Беспяев (1973) : Кадмий в полиметаллических месторождениях Рудного Алтая : Известия АН СССР, серия геологическая, No. 4, стр. 32—39.

\*\*鉱 床 部

鉱床	鉱石	Cd・10 <sup>2</sup> /Zn
1	2	3
沿イルトイーシュ産域		
ベリョーフスキー鉱床	全鉱石タイプ	~0.4(63)
ベロウソフカ鉱床グルボチャ ン鉱体群	4号鉱体の全鉱石タイプ	0.45(104)
	5号鉱体の全鉱石タイプ	0.46(238)
イルトイーシュ鉱床オスノブナ ーヤ鉱体	全鉱石タイプ	0.48(103), 0.84(13)
	内訳: a) 緻密鉱石	0.46(49)
	b) 細脈・鉱染鉱石	0.51(54)
	Cu 鉱石	1.37?(3)
	Cu-Zn 鉱石	0.47(78)
イルトイーシュ鉱床ユーゴ=ボ ストーチュナヤ鉱体	Pb-Zn 鉱石	0.43(11)
	全鉱石タイプ	0.66(42), 0.41(8)
	内訳: a) 緻密鉱石	0.67(8)
	b) 細脈・鉱染鉱石	0.65(34)
	Cu-Zn 鉱石	0.68(27)
ニコラーエフカ鉱床	Pb-Zn 鉱石	0.62(14)
	結晶質鉱石 (Zn-Cu 鉱石)	~0.45(234)
オルローフカ鉱床 1号鉱体	メタコロイド質鉱石 (Pb-Cu-Zn 鉱石)	0.22?(256)
	全鉱石タイプ	0.64(87)
オルローフカ鉱床 2号鉱体	Cu 鉱石	1.39(25)
	Cu-Zn 鉱石	0.49(18)
	Pb-Zn 鉱石	0.64(44)
	全鉱石タイプ	0.45(283)
オルローフカ鉱床 3号鉱体	Cu 鉱石	0.69(146)
	Cu-Zn 鉱石	0.51(50)
	Pb-Zn 鉱石	0.40(87)
	全鉱石タイプ	0.48(33)
A. P. ビノグラードフによるク ラーク数から	Cu-Zn 鉱石	0.59(9)
	Pb-Zn 鉱石	0.45(10)
	岩石圏	0.157
	酸性火成岩	0.167
	塩基性火成岩	0.146
	堆積岩(粘土および頁岩)	0.375

注1) 各産域内での鉱床の記載順序は Cu 量比が大きく, Pb 量比が小さくなる順序である。

注2) Cd・10<sup>2</sup>/Zn 欄の ( ) 内は Cd (および Zn) の分析に供した試料数をあらわす。Cd・10<sup>2</sup>/Zn 比を2種の値で示してある部分の2番目の値はバランスシート外鉱石(有色金属元素品位の点で)のものである。

注3) V. S. Aksenov, L. P. Bryzgalov, L. K. Butina, V. A. Bychkov, V. I. Volkov, G. D. Ganzhenko, V. D. Inin, G. D. Krivopalov, M. A. Loginova, B. V. Man'kov, B. S. Mitropol'sky, V. P. Novikova, K. P. Sitnikov, I. T. Sakharov, S. A. Soltan, G. P. Stadnikov, Z. M. Teterina, K. B. Utepov, V. A. Shevtsov らのデータを使用した。

異なる鉱床・鉱床田の場合でも, 上記 Cd/Zn 比にはっきりとした差は認められない(第1表)。

A. P. ビノグラードフのクラーク数値からすると, 岩石圏では Zn 含有量に対する Cd 含有量の重量比が0.00157となる。したがって, 標記地方の多金属鉱床群の場合は Cd クラーク数/Zn クラーク数比がそれよりも全体として3倍ばかり大きい。明らかに, これは Cd が Zn に比べてより大きな親銅元素性を備えているためである。また, Cd は Zn よりも造岩鉱物(主として Fe-Mg 鉱物)中に分散する能力が低く, 残留マグマ・メルト(溶液)にいちじるしく集中しやすい。そのほか, 地球化学的に性質がよく似ている2つの元素の場合, 分散しやすい傾向(より広範に分布する元素で構成された鉱物中の微量成分として)および高いクラーク数でもって集中しやすい傾向を一般に強く示すのは通常クラーク

数が小さい方の元素である、という一般的経験則も影響する。

レニノゴールスク鉱産域<sup>注1)</sup>では、Cd/Zn比が早期鉱化生成体から後期鉱化生成体に向かって大きくなる傾向を示している。たとえば、チシンスコエ鉱床とシューパ鉱床においては、上記の比が素硫化鉄鉱石の場合で0.0038、銅鉱石および銅-亜鉛鉱石の場合で0.0047—0.0044、鉛-亜鉛鉱石(多金属鉱石)の場合で0.0047—0.0052に等しい。沿イルトイーシュ鉱産域の鉱床では、その反対に、Cd/Zn比は全般的に早期の銅鉱石から後期の多金属鉱石に向かって小さくなっている。とくにオルローフカ鉱床ではそれが顕著で、たとえば2号鉱床の場合にはCd/Zn比が銅鉱石で0.0069、銅-亜鉛鉱石で0.0051、多金属鉱石で0.0040を示す(第1表)。

ニコラーエフカ鉱床のメタコロイド質鉱石ではCd/Zn比が0.0022であるのに対し、結晶質鉱石ではそれが2倍を越え、0.0045に達している。このメタコロイド質鉱石は、おそらく、比較的酸性の環境下で生成したものであろう。それを証明しているのは同鉱石中に白鉄鉱とウルツ鉱が広く発達していることである。このような条件は溶液からのCdの分離を抑えることになったかもしれない。しかし、カドミウムの硫化物が酸性環境の中で硫化水素によって沈殿し、亜鉛の硫化物が中性およびアルカリ条件下で同じく硫化水素によって沈殿することはよく知られているところである。Cd硫化物は、Zn硫化物に比べると、酸に溶け難い。したがって、メタコロイド質鉱石中のCd含有品位がZnよりも低いのはメタコロイド質鉱石を生成した鉱液中のCd濃度が低かったことによるものといえよう。

緻密硫化物鉱石およびそれをとりまく細脈-鉱染鉱石の場合、それぞれのCd/Zn比はほぼ等しいか、さもなければ細脈-鉱染鉱石の方が大きい。緻密硫化物鉱石の方が高いCd/Zn比を示すような例は、すべてのCd/Zn比値を通じて認められない。さらにまた、鉱石鉱物による鉱化程度の弱い岩石(バランスシート外鉱石<sup>注2)</sup>)ではCd/Zn比が鉱石(バランスシート内鉱石<sup>注3)</sup>)の場合よりもはるかに大きいことが多い。

L.N. オフチンニコフは実験結果にもとづいて、「第1近似値で取り扱った汚過効果の値は溶液濃度が低ければ低いほど、飛躍的に増大し、そのため、溶液中の元素濃度に大きな差があると、当該元素群の滲透ないし拡散による移動は主として当該元素の濃度に支配され、物理的性質や化学的性質に左右されないことを指摘している。したがって、上記の緻密鉱石、細脈-鉱染鉱石、バランスシート外鉱石中のCd/Zn比の変化の特徴は、鉱床田の中で鉱液が一般的に大量の岩石に滲透し、地質学的に脆弱な部分を「固め」、そこに緻密鉱石(および富鉱)を形成したことを示唆している。いい換えると、緻密硫化物鉱石と富鉱が熱水溶液の循環路に「定着し」、当該循環路の外方に熱水溶液がしみ出て鉱染、弱鉱化岩、そして初成分散ハローを作った、という考え方とは一致しない。しかしながら、断層に沿って鉱床田中に滲透した「濃」鉱液から緻密硫化物鉱石が生成する可能性は、所によっては否定できない。

鉱液が脆弱な部分を「固める」という推論が、かつて、本地方の多金属鉱床群の各鉱体中における主要鉱石成分や随伴成分の分布を解析した結果にもとづいて繰り返し述べられてきたことに触れておかねばなるまい。常にその推論は、鉱石中の造鉱元素含有量比が大体において鉱液中の当該元素の相対的濃度を反映し、また当該元素の相対的移動能力が鉱液中のその濃度にいちじるしく支配される、という概念を根拠としている。

鉱体の傾斜方向にCd/Zn比が変わるという結論を引き出すことは、具体的データに乏しいため、無理である。しかし全体的には、上部レベルが比較的Cdに富む傾向を指摘することは可能である。たとえば、若干の資料(O.M. チルコとV.D. イーニン)によると、チシンスコエ鉱床オスノブナーヤ鉱体中部の上部レベルではCd/Zn比が緻密鉱石で0.005、細脈-鉱染鉱石で0.006に等しく、下部レベルではそれぞれ0.004と0.005を示す。オルローフカ鉱床の場合では、上部の1号鉱体の鉱石でCd/Zn比が0.0064であるのに対し、下部に賦存する2号鉱体と3号鉱体の鉱石のCd/Zn比はそれぞれ0.0045および0.0048という数字になっている(第1表)。

初成硫化物鉱石では、Cdの大部分が亜鉛鉱量のほとんど全量を占める閃亜鉛鉱(ウルツ鉱)中に集

注1) рудный район (ore district)

注2), 3) 岸本文男(1973): ツ連の鉱量区分について。鉱山地質, no. 120参照。

第2表 ルードヌィ アルタイ地方多金属鉱床群産閃亜鉛鉱中の Cd 含有量と Cd/Zn 比

鉱床	鉱石	Cd 含有量(重量%)	平均 Cd・10 <sup>3</sup> /Zn 比
レニノゴールスク鉱産域			
レニノゴールスク 鉱床	Pb-Zn 鉱石(主として)	$\frac{0.30(31)}{0.14-0.510}$	0.48
ズイリャーノフスク鉱産域			
ボガティレボ鉱床	Pb-Zn 鉱石	$\frac{0.299(5)}{0.180-0.407}$	0.48
ズイリャーノフスク 鉱床	緻密 Pb-Zn 鉱石	$\frac{0.310(58)}{0.222-0.419}$	0.50
	内訳: a) 第8坑準以上の鉱石	$\frac{0.320(40)}{0.222-0.419}$	0.51
	b) 第8坑準以下の鉱石	$\frac{0.310(18)}{0.223-0.370}$	0.50
	細脈-鉱染 Pb-Zn 鉱石	$\frac{0.330(86)}{0.230-0.540}$	0.53
	内訳: a) 第8坑準以上の鉱石	$\frac{0.330(40)}{0.250-0.540}$	0.53
	b) 第8坑準以下の鉱石	$\frac{0.330(46)}{0.230-0.440}$	0.53
	大晶質硫化物	$\frac{0.330(12)}{0.280-0.390}$	0.53
第2グレホフスコ エ鉱床	全鉱石タイプ	$\frac{0.273(5)}{0.250-0.296}$	0.45
スネギレフスコエ 鉱床	全鉱石タイプ	$\frac{0.226(7)}{0.200-0.250}$	0.40
沿イルトイーシュ鉱産域			
ベリョーフフスキ ー鉱床	全鉱石タイプ	$\frac{0.273(3)}{0.24-0.33}$	0.45
オルローフカ鉱床 1号鉱体	Pb-Zn 鉱石(主として)	$\frac{0.282(6)}{0.205-0.394}$	0.45
V. V. イバノフに よる鉱物クラーク 数		0.270(0.250)	

注1) 分子は平均 Cd 含有量, ( ) 内は試料数; 分母は分析試料の Cd 含有量範囲. 鉱物クラーク数と並んで ( ) 内に示してあるのは噴出=堆積岩中の中温性硫化鉄鉱-Cu-Pb-Zn 鉱床産閃亜鉛鉱中の平均 Cd 含有値である.

注2) F.I. Abramov, V.S. Aksekov, N.I. Balashov, P.P. Burov, V.A. Bychkov, B.I. Veits, G.D. Ganzhenko, V.D. Inin, N.N. Kurek, B.S. Mitropol'sky, K.P. Pitnikov らのデータを用いた.

中している. ごく一部の Cd が比較的少量しか分布していない四面銅鉱中に含有され, 当該四面銅鉱中には一定の Zn も認められる. 微量の Cd (通常0.00n%, まれには0.0n%) であれば, 方鉛鉱, 黄銅鉱, 黄鉄鉱中にしばしば認められ, ときには 0.00n% の Cd が緑泥石および重晶石中にも含有されていることもある. これらの場合, Cd の存在は Zn 硫化物試料 (および四面銅鉱試料) の機械的汚染に大きく原因するもので, 顕微鏡的研究および化学的研究によって証明できる. とはいえ, おそらく, 原因はそれだけではあるまい (下述).

化学分析ならびにポーラログラフィーによると, 分析に供したすべての閃亜鉛鉱試料中に Cd が認められた. その Cd 含有量はかなり変動し, 0.14%から0.54%を示したが, そのうちもっとも集中している数値は0.25-0.30%であった (第2表). 実際上, ルードヌィ アルタイ地方のすべての重要多金属鉱床では, 閃亜鉛鉱中の平均 Cd/Zn 比は一般に0.0045-0.0053の範囲, すなわち, 鉱石 (バランスシート内鉱石) 中の場合と同じような値を備えている.

四面銅鉱の場合は, 閃亜鉛鉱の場合よりも Cd 含有量が少ない. しかし, 同時に Zn 含有量も比較的少ないため, 四面銅鉱中の Cd/Zn 比は閃亜鉛鉱の場合よりも明らかに大きい. たとえば, レニノゴールスク鉱床田の鉛-亜鉛鉱石から分離した2個の四面銅鉱試料では, Cd 含有量がそれぞれ0.20%と

0.03% (いずれも重量%), Zn 含有量が同じく 7.94% と 5.31% に等しく, したがって Cd/Zn 比は 0.0252 と 0.0057 である。ズイリャーノフスク鉱床の四面銅鉱の場合 (F.I. アプラーモフと N.I. パラショフのデータ) では, Cd 含有量が 0.08%, Zn 含有量が 6.00% を示し, Cd/Zn 比は 0.0133 となっている。

各鉱化期の中で, 四面銅鉱は閃亜鉛鉱よりも後期に沈殿している。その Cd/Zn 比は大きく, Cd が Zn に比べて鉱化期の末期にいちじるしく集中したことを物語っている。

亜鉛硫化物 (閃亜鉛鉱, ウルツ鉱) と四面銅鉱中では, 主として, Cd が Zn を置換した類質同像混合物の形で集っている。これら 2 元素の類質同像はよく知られている現象であり, 異論をはさむ余地がない。もし大部分の Cd がカドミウム鉱物の形で存在するのであれば, 閃亜鉛鉱中の Cd 含有量が比較的多いので, 当該鉱物はかなりひんぱんに認められるはずである。しかし, 最近になってやっとオルローフカ鉱床 1 号鉱体の初成鉱石中で Cd の硫化鉱物—硫カドミウム鉱—が発見できたにすぎない。すなわち, 閃亜鉛鉱中に硫カドミウム鉱の微細な微理状分離体および不規則な形の分離体が確認されたわけである。また, 硫カドミウム鉱は黄銅鉱, 四面銅鉱 (砒四面銅鉱) および方鉛鉱と共生して賦存する。これらのことから, 硫カドミウム鉱は深成鉱液から晶出したという印象を受ける。

レニノゴールスク鉱床田の多金属鉱石細脈から採取した閃亜鉛鉱を 0.5N および 1N の HCl に反覆・連続的に溶解した結果は, Cd が閃亜鉛鉱から HCl 水溶液中に抽出されるに当たって, その抽出度が Zn の場合よりも幾らか低いことを示している。この事実は, Cd の一部が閃亜鉛鉱の結晶格子中に入らないで, 閃亜鉛鉱よりも溶解し難い形で存在している, と推定できる根拠となる。周知のように, Zn の硫化物よりも HCl に溶け難い Cd 硫化物の顕微鏡的な包有物がある可能性は強い。

閃亜鉛鉱中の Cd 含有量と当該閃亜鉛鉱の色調との間に相関関係は認められない。とはいえ, 黄色および琥珀色を帯びた閃亜鉛鉱が緑色を帯びた閃亜鉛鉱の場合よりも Cd に富むことは指摘できる。また, 閃亜鉛鉱中の Cd 含有量と Fe 含有量の間にも特定の相関関係は認められない。

以上のことは, すべて, 閃亜鉛鉱中の Cd 含有量を左右する主要因となっているのが閃亜鉛鉱の晶出時における溶液中の Cd 濃度である, という見解をひき出させるものである。Cd 硫化物の顕微鏡的包有物が存在するのは, 主として, 鉱化帯に Cd が入るのが Zn に比べ少し「遅れた」ため, したがって, Cd が Zn 鉱物の結晶格子中に完全には入り得ず, Cd 鉱物が分離できる条件を構成したことを意味している。

すでに述べたように, 黄銅鉱, 方鉛鉱, 黄鉄鉱の各試料中に Cd が含まれている頻度はかなり高い。多くの場合, それは閃亜鉛鉱 (および四面銅鉱), すなわち Cd がかなりの割合でもって類質同像混合を行う鉱物によって汚染されたことに起因している。しかし, Cd の存在が Zn 硫化物の混入だけでは説明し得ない鉱物試料があることも事実である。その場合は, おそらく, 当該試料中に Cd 鉱物の微細な包有物が含まれているか, 当該鉱物中に Cd が類質同像混合をしているか, その両方であるかであろう。黄銅鉱や方鉛鉱, さらに Fe の 2 硫化物 (黄鉄鉱, 白鉄鉱) 中に Cd が限られた範囲で類質同像混合を行う可能性は, 多くの研究者が推測しているところである。V.V. イバノフはさらに黄銅鉱と方鉛鉱の場合の Cd クラーク数まで計算している (それぞれ 89 g/t および 72 g/t)。多分, 黄銅鉱と八面体配位の硫化物 (とくに  $FeS_2$  鉱物) の場合の類質同像混合の意義は過大に評価され, 深成 Cd 鉱物の役割は過小評価されているに違いない。

熱水性非金属鉱物は, ほとんど Cd を含有していない。もしまれではあっても熱水性非金属鉱物中に Cd が存在すれば, それは含 Cd 金属鉱物包有物に由来する可能性が大きい。

初成多金属鉱石中における Cd の上記賦存形態と完全に一致するのが, 同鉱石の浮游選鉱工程での Cd の分布である。Cd の大部分は Zn 精鉱中に集中して, 閃亜鉛鉱中に Cd が類質同像混合物として賦存することを端的に証明している。一方, Pb 精鉱, Cu 精鉱, 硫化鉄精鉱 (黄鉄鉱精鉱) および選鉱尾鉱中の各 Cd/Zn 比は Zn 精鉱の場合よりも高い例が多い。四面銅鉱の場合は, 鉱石中に少量しか存在していないので, 選鉱精鉱として Cd 分布を説明することができない。以上のことは, 疑いもなく, 閃亜鉛鉱以外の主要硫化物中にも Cd が賦存すること, およびその鉱物学的賦存形態を物語っている。したがって, Cd が浮選尾鉱に入りこむ割合は Zn の損失割合よりも一般に大きい。

文 献

- AKSENOV V. S., ININ V. D., LITVINOVICH A. N. (1970): Finding of zinc-bearing greenockite in ores of Orlovka deposit at Rudny Altai: in book 「Geology and metallogeny of Rudny Altai」, Alma-Ata, 「Nauka」 of Kaz SSR (in Russian).
- BOYL R. W. (1965): Geochemistry of cadmium in the silver-zinc-lead ore deposits of Keno Hill district (Yukon, Canada): in book 「Problems of geochemistry」, Moscow, 「Nauka」 (in Russian).
- VINOGRADOV A. P. (1962): Average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of earth crust: 「Geochemistry」, No. 7 (in Russian)\*.
- IVANOV V. V. (1966): Geochemistry of dispersion elements in the hydrothermal ore deposits (gallium, germanium, cadmium, indium, tellurium): Moscow, 「Nedra」 (in Russian).
- IVANOV V. V. (1969): Genetical appreciations of average microelements-contents in the main ore minerals: 「Dokl. AN USSR」, v. 186, no. 1 (in Russian)\*.
- LITVINOVICH A. N. (1966): Characters of the accumulation and distribution of rare elements in the main polymetallic ore deposits of Rudny Altai district: in book; 「Mineralogy and geochemistry of ore deposits in Kazakhstan (polymetals)」, Alma-Ata, 「Nauka」 of Kaz SSR (in Russian).
- LITVINOVICH A. N. (1966): On the geochemistry of Leninogorsk region: in book, 「Magmatism, geochemistry and metallogeny of Rudny Altai district」, Alma-Ata, 「Nauka」 of Kaz SSR (in Russian).
- LITVINOVICH A. N. (1972): Physico-chemical parameters of the chemical elements and their significance in geochemistry: Alma-Ata, 「Nauka」 of Kaz SSR (in Russian).
- NEKRASOV B. S. (1960): Course of general geochemistry: Moscow, Goskhimizdat (in Russian).
- OVCHINNIKOV L. N. (1964): Microelements as the indicators of ore forming processes and the application of their distribution regularities to prospectings and explorations of ore deposits: inbook, 「Chemistry of earth crust」, v. II, Moscow, 「Nauka」 (in Russian).
- STAROVA M. M. (1968): Greenockite in the ores of Orlovka ore deposit: in book, 「Problems of geology and metallogeny in Eastern Kazakhstan」, Alma-Ata (in Russian).

\* 英語書が出版され、当所資料室に所蔵されている。