

## 資 料

### トイルヌイ=アウス モリブデン-タングステン鉱床鉱化作用の累帯性\*

OV. KONONOV, Ye. N. GRAMENITSKII\*

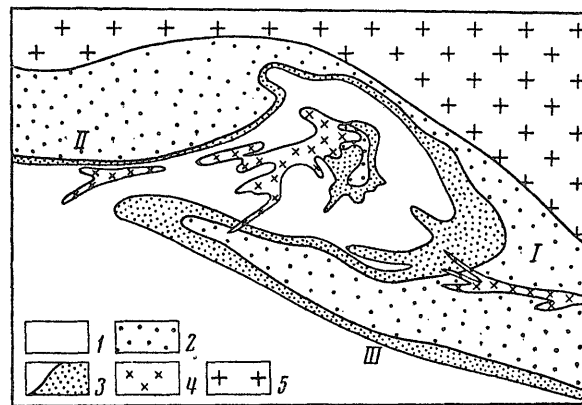
岸本文男訳\*\*

#### 地 質 の 特 徴

トイルヌイ=アウス<sup>1)</sup> 鉱床の研究の歴史は40年を超えているが、同鉱床の詳細な記載は A. V. PEK (1962) のモノグラフが初めてである。また同鉱床の起源、地質構造、成因についてのなお議論を要する諸問題は O. V. KONONOV ら (1971<sub>2</sub>) の論文に詳しい。本論文では新しいデータを引用しながら、以下簡潔に鉱床の地質の特徴についてだけまず述べておきたい。

トイルヌイ=アウス鉱床のスカルン鉱体は古生代中期の被変成砂質頁岩と炭酸塩岩の形の不規則な接触部に胚胎されている。当該岩層は鉱床付近では急斜した短軸向斜構造を形作り、断層によって大型構造地塊に分断されている。これらの構造地塊の水平運動によって地塊付近には沿断層型の褶曲構造（ドラッグ褶曲）が形成され、接触変成作用後に断層割れ目が発達した。この断層割れ目の属性、規模、性質、したがって後マグマ性スカルン鉱石生成体の胚胎、規模、性状は根本的には褶曲の性質を備えた大理石とホルンフェルスの接触部の形態に主として規制されている。

鉱床付近では、短軸向斜南翼を構成する古生代中期の岩層が東に急斜プランジした非調和褶曲を形作っている（第1図）。そして、褶曲の一つである背斜撓曲部に胚胎されているのが本鉱床最大の鉱体、グラブヌイ鉱体で、急斜鞍状鉱体の形を呈している。この鉱体の厚さは冠部でもっとも厚く、翼部に向かって急激に薄化する。さらに北翼部に胚胎されているのがセーベロ=ザーパト スカルン体の層状鉱体で、東西性の走向を示し、傾斜は急だが変化に富む。南翼も傾斜が急で垂直に近い。この南翼に胚胎されているのがユーゴ=ザーパト スカルン鉱化帯で、その西方延長に当たる褶曲末端閉合部の（いわ



第1図 トイルヌイ=アウス鉱床の主鉱体群分布図

I : グラブヌイ鉱体; II : セーベロ=ザーパト スカルン体; III : スレボーイ鉱体  
1 : 大理石; 2 : 黒雲母質ホルンフェルス; 3 : スカルン; 4 : 優白質花崗岩類; 5 : 斑状花崗岩 (エリドジュールタ花崗岩)

\* O. V. Кононов, Е. Н. Граменицкий(1972): Зональность молбденвольфрамового оруденения Тырнауза (Северный Кавказ): Геолгия рудных месторождений, том XIV, No. 1, стр. 6-18.

\*\* 鉱床部

1) Тырны=Ауз [tuirnu=auš], Тырнауз とも書く。

ゆるムクラン向斜), 走向・傾斜が安定した厚いスレポーイ スカルン鉱体とつながっている。

鉱体の構成には各種の変成岩・交代岩・脈状網状鉱体が関与し, もっともよく発達しているのは大理石と黒雲母ホルンフェルスから生じたスカルンである。大理石から生じているのは珪灰石—輝石スカルン帯と輝石—ざくろ石スカルン帯で, ペスピアナイトがそれに加わっていることもある。また黒雲母ホルンフェルスを交代することによって, 角閃石—斜長石ホルンフェルス, 輝石—斜長石ホルンフェルス, 輝石—ざくろ石スカルン, ざくろ石—輝石スカルンからなる交代累帯分布が生じている。ホルンフェルス性スカルンと沿スカルン性ホルンフェルスの場合, 初成層理を継承した縞状構造, 輝石とざくろ石の Fe 含有率が低いこと, 副成チタン石が認められることが特徴である。大理石からのスカルンとホルンフェルスからのスカルンとの境には鉄分の多い鉱物を伴った浸潤性スカルンが発達している。

鉱体付近には, スカルンとともに, 組成のさまざまな交代生成体帯と交代生成脈が広く分布する。そのうちでもっとも多い石英—輝石—斜長石交代岩と珪化帯は, 主として, 輝石—ざくろ石質ホルンフェルス性スカルンと輝石—斜長石質ホルンフェルスから生じ, 珪灰石—ペスピアナイト質交代岩は大理石と大理石源輝石—ざくろ石質スカルンとの接触部に発達する。これらの交代岩は最近新たに分類された石英—長石質交代岩系の鉱床系列 (ZHARIKOV, 1961) に相当する。この岩系の発達反応帯は母岩中にも及んでいる。黒雲母質ホルンフェルス中には, 中性長石・石英・金雲母からなる充填脈と交代帯がある。そして, 大理石中には交代生成体に相当するものとして, 珪灰石—ペスピアナイト質周縁体 (深部レベル) ないしカスピダイン質周縁体を伴った輝石—ざくろ石脈がある。

スカルンのさらに後期の熱水変質作用を受けた変質帯があり, その変質帯は上部レベルではアンドラダイトと磁鉄鉱, 中部および下部レベルでは磁硫鉄鉱・閃亜鉛鉱・黄銅鉱をそれぞれ伴った主としてスティルブノメレンからなり, 少量の方解石・緑泥石・石英・珪灰鉄鉱・陽起石・緑簾石・黄鉄鉱・赤鉄鉱などもみられる。このような熱水変質帯は, 主として, 母岩である大理石・ホルンフェルスとスカルンとの接触部に生じている。

スカルン・交代岩・熱水変質帯の生成と鉱体中や母岩中を問わぬ濃密な細脈網の形成とは密接な関係をもっている。そのような細脈群のうちでもっとも多いのは石英, 輝石, ざくろ石, 斜長石, 珪灰石からなる細脈である。

上記のすべての生成体の鉱物は相互にきわめて複雑な相関関係を有し, その鉱物の多くが幾つかの変種, 幾つかの世代を有し, 組成が酷似する場合が少なくないために相関関係の解明は容易でない。おそらく, そのために研究者によって鉱化段階の数に最少 4 段階, 最多 14 段階 (KALENOV, 1948; PEK, 1962; KONONOV ほか, 1971<sub>2</sub> など) という差が生じたのであろう。筆者らの研究結果とほかの研究者の資料を総合してみると, 鉱化段階の研究に際しては鉱床生成過程の進行の中でもっとも本質的な分岐点だけを考える必要があり, この場合にはその分岐点に応じて次のような主要鉱化段階に区分されなくてはならないことは明白である。すなわち, 1) 接触変成, 2) スカルンの生成, 3) 交代岩と珪化帯の生成, 4) 熱水変質と硫化物—磁鉄鉱の生成, である。

#### Mo-W 鉱化作用の鉱物学的特徴

トイルヌイ=アウス鉱床産鉱石の組成の特徴は幾つかの鉱石鉱物中のモリブデンとタングステンの配分である (KHRUSHCHOV, 1948)。当該鉱物のうち主なものは輝水鉛鉱, 灰重石とその変種モリブデン灰重石 (molybdosheelite, 成分として  $Mo^{6+}$  がタングステンを同形置換しているもの) である。 $Mo^{6+}$  分子は表成鉱物 (パウエライト, 鉄水鉛鉱) と結びつき, あるいは鉄オーカ中に分散している。鉱石中に卓越する深成鉱物 (輝水鉛鉱, 灰重石, モリブデン灰重石) には組成, 形態, 物理的性質, 共生関係を異にした数世代のものがある (KONONOV, 1958)。

輝水鉛鉱はスカルン, 交代岩およびその中や母岩中に賦存する多数の石英—ざくろ石細脈や珪灰石—石英細脈中に通常微細な鱗片状鉱染体やローゼットを形作り, ときには大型葉状, 緻密塊状および不規則な形の集積体をなしていることもある。大理石中のスカルンおよびスカルン脈の中では, 輝水鉛鉱が主としてざくろ石と石英を伴って産出する。交代岩およびそれと関係したホルンフェルス中の脈の中で

は輝水鉛鉱が一般に中性長石、金雲母、灰重石、石英と共生し、大理石中ではベスピアナイト、ざくろ石、珪灰石と共生するが、方解石、螢石、黄銅鉱とともに賦存する場合も少なくない。そのほか、輝水鉛鉱はモリブデン灰重石粒中で微細な鉱染体を形作っている。

灰重石とモリブデン灰重石は本鉱床の主要鉱石鉱物で、スカルンと交代岩中に径 0.01—1.2 mm の粒で細かな鉱染体をなし、さらにさまざまな組成の脈と細脈中に径 2—5 mm、まれには最大 5 cm の大型結晶およびその集合体を形作っている。ときには灰重石とモリブデン灰重石が複錐面 (101) と (111)、柱面 (100)、桌面 (001) からなる完全な結晶で産出することもある。本鉱床産灰重石の化学組成と幾つかの物理的性質の特徴については、すでに記載されている (KONONOV, 1960)。この灰重石の場合にもっとも興味深いのはモリブデンの含有量で、既説 (KRUGLOVA ほか, 1966) によれば、そのモリブデンは  $W^{6+}$  の位置を同形置換しているとされている。かつて螢光スペクトル分析による研究結果にもとづいて、Mo のオーダーリング現象とモリブデン灰重石のパウエライト分離を伴う相への分解という説が提起されたことがある (KONONOV, 1967)。その後、この説は直接観察によって証明された。

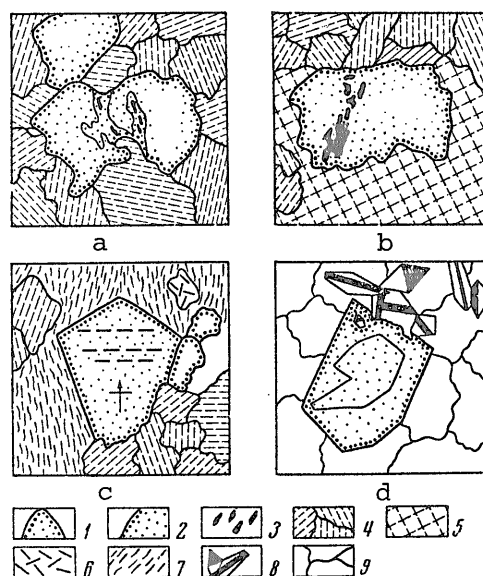
上記その他多くの資料にもとづいて、次のような灰重石の化学—構造タイプ区分がなされている。すなわち、Mo 含有率がきわめて低い本来の灰重石 (I 型) のほか、結晶構造中に Mo が統計的に分布するモリブデン灰重石 (II 型)、Mo が順序よく配置するモリブデン灰重石 (III 型)、パウエライトを包有した構造的に一部分解しているモリブデン灰重石 (IV 型) が認められる。Mo のオーダーリングとパウエライト包有体は同じ定位性を有し、桌面 (001) に平行で、その方向に当該モリブデン灰重石粒では準完全劈開 (裂開) が発達する。灰重石中の Mo 含有率はおおむね I 型から IV 型に向かって増大するが、かなり高い Mo 含有率を備えた非オーダーリング・分解型モリブデン灰重石も産出する。I 型の灰重石の Mo 含有率は  $CaMoO_4$  として 0.5—1.0% を超えず、II 型では  $CaMoO_4$  3—4% 以下であり、 $CaMoO_4$  含有量が 10—12% を超えない灰重石は III 型に属し、それより多いのが IV 型に入る。

各型の灰重石・モリブデン灰重石はそれぞれ加熱したときの (004) と (200) の相対 X 線反射強度の変化に特徴があり、またアルカリ溶液中での Mo と W の溶脱運動曲線に差がある。このような差はつまり被浮選性の差となってくる (KONONOV ほか, 1971<sub>1</sub>)。

鉱石中の各型の灰重石を同定し、含有量を決定することは、通常、鉱石中に 2 種からさらに 3 種の型の灰重石が存在しているので、普通の方法では不可能である。しかし、灰重石の上記各型の鋭敏な示徴となるのはそれぞれの螢光性、とくにスペクトル中における螢光刺激帯の位置である。空色の螢光を発する純粋な灰重石は 250—270 nm 帯で紫外線に刺激され、Mo 含有率に規制されて白色・淡黄色・明黄色・鮮黄色の螢光を発する II 型の灰重石 (モリブデン灰重石) は 270—280 nm 帯で刺激され、III 型のモリブデン灰重石は 280—290 nm 帯の紫外線に刺激されて明黄色に発光し、IV 型のモリブデン灰重石は 290 nm 以上の紫外線で発光する。

紫外線下での研磨片と薄片の研究結果は、Mo と W の鉱物の連晶の特徴が共生関係に関わりなく、一部の例外を除いて、モリブデン灰重石よりも灰重石と輝水鉛鉱の成長の方が後であることを証明している、といえる。一般にスカルン、交代岩、各種の脈中の黄色螢光を発するモリブデン灰重石粒はその縁から、あるいは細脈状に、空色・白色・淡黄色螢光を発する灰重石に交代されている (第 2 図 a)。このような灰重石は鱗片状輝水鉛鉱を包有する場合がかなり多い。輝水鉛鉱が、そのほかにも、モリブデン灰重石結晶を直接交代して発達していることも、ときには後の細脈に切られていることも興味深い事実である (第 2 図 b)。また、輝水鉛鉱がモリブデン灰重石中に、桌面 (001) に平行に定位しながら、新生灰重石と関係なく分布していることもある (第 2 図 c)。これは、IV 型のモリブデン灰重石中のパウエライト包有物が選択的に硫化物化作用を受けて生じたものに違いない。しばしば、脈および熱水変質帯中では灰重石がモリブデン灰重石とともに累帯結晶を作り、同累帯結晶では中心帯が黄色螢光を発し、外帯が空色・淡黄色もしくは白色螢光を発するが、交代作用の示徴は全く認められない (第 2 図 d)。ごくまれには、空色螢光を示す灰重石を鉱染した輝石—ざくろ石質スカルンが黄色螢光を発するモリブデン灰重石を含有した交代石英—斜長石質脈に切られる、という上記とは逆の関係も存在している。

灰重石とモリブデン灰重石はスカルン、交代岩、後期の熱水変質帯の諸鉱物と共存する。スカルン中



第 2 図 モリブデン灰重石, 灰重石, 輝水鉛鉱の関係

- a: 灰重石と輝水鉛鉱によるモリブデン灰重石の交代
- b: 後期炭酸塩細脈延長部における灰重石・輝水鉛鉱によるモリブデン灰重石の交代 (×6)
- c: 灰重石の桌面 (001) に平行する輝水鉛鉱包有体のオリエンテーション (×20)
- d: 灰重石の累帯結晶 (×20), 内帯は黄色, 外帯は空色の各蛍光を発する

1: モリブデン灰重石; 2: 灰重石; 3: 輝水鉛鉱; 4: 輝石; 5: 方解石; 6: 螢石; 7: 珪灰石; 8: 斜長石; 9: 石英

でもっとも多い鉱物には Mo を中程度に含有した ( $\text{CaMoO}_4$  6-8%) モリブデン灰重石であって、ホルンフェルス起源の輝石一ざくろ石質スカルン中では微細な鉱染体を形成し、大理石起源の鉄分に富んだ輝石質スカルン中에서도微細な鉱染体を形作っている。大理石中の珪灰石一輝石一ざくろ石質スカルン脈のモリブデン灰重石鉱染体は主として輝石帯に胚胎され、I 型の灰重石は上部レベルに後期のざくろ石、石英、輝水鉛鉱と共生して産出することが多い。交代岩中の灰重石は主として紫蘇輝石、中性長石、石英と共生・賦存し、また大理石中の脈内の灰重石はカスピダイン、ざくろ石、珪灰石と共生・分布する。スカルン中の場合と同じように、その灰重石には少なくとも 2 世代のものがある。早期世代のものはモリブデン灰重石で、その Mo 含有率は幅広く、 $\text{CaMoO}_4$  で 17-25% に達する。後期世代のものは灰重石で、ほとんど Mo を含んでいない。熱水変質帯中の灰重石は主としてスティルプノメレン、閃亜鉛鉱、方解石と共生・産出し、ときにはアンドラダイトと連晶して大型結晶を形成していることもある。この場合にも 2 世代のものが認められ、早期世代のものは比較的稀産するモリブデン灰重石 (中部レベルと下部レベル) と灰重石 (上部レベル) であり、後期世代のものは珪灰鉄鉱、方解石、螢石と共生する灰重石で、微細な鉱染体を形作るかモリブデン灰重石結晶上に成長している。

上に述べたように、トイルヌイ=アウス鉱床の Mo-W 鉱体はきわめて不均等に現われた 3 段階の鉱化作用によって生じている。

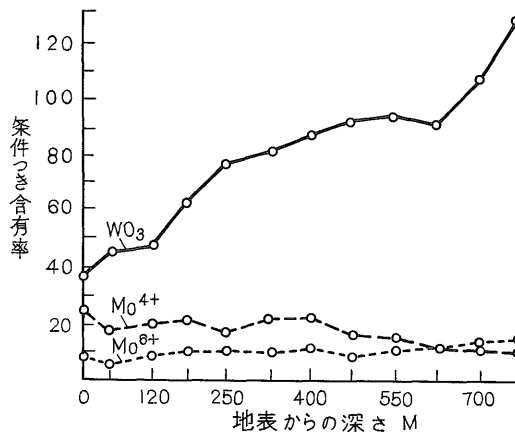
グラブヌイ鉱体では、下部レベルでスカルンと交代岩の量が多いため、そのスカルンと交代岩の生成過程がほぼ同程度に進行し、熱水変質過程は副次的で、大理石とスカルン-交代岩体との接触部に働いている。セーベロ=ザーパトスカルン鉱体では、スカルンと交代岩とともに熱水変質作用が強く現われ、スレポイ鉱体では逆に熱水変質作用は発達していない。本鉱床のすべての鉱体を通じてもっとも生産性が高いのは石英-輝石-斜長石質交代岩その他の交代岩で、それらとモリブデン灰重石・灰重石・輝水鉛鉱の沈殿とは密接な関係を有する。それに次ぐスカルンは主としてモリブデン灰重石を伴い、輝水鉛鉱と灰重石は少量にすぎない。熱水変質帯に生じている鉱体は規模の小さいもので、主として灰重石からなる。一般的特徴といえるのは、それぞれの鉱化段階においてまずモリブデン灰重石が沈殿し、

次いで灰重石と輝水鉛鉱が沈殿し、さらにモリブデン灰重石を灰重石と輝水鉛鉱が交代する過程が下部レベルよりも上部レベルで強く進行している。

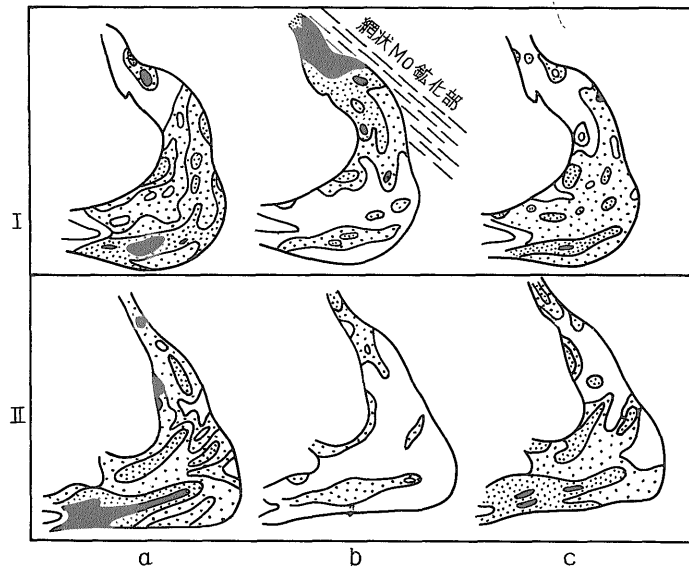
### Mo-W 鉱化作用の累帯性

以前すでにトイルヌイ=アウス鉱床については I.N. SITKOVSKII (1937) と S.P. SOLOVYEV (1937, 1940) の興味深い論文が発表されている。この両論文にはエルジュルタ斑状黒雲母花崗岩山塊をとりまくトイルヌイ=アウス鉱床田の非対称性同心状累帯構造が記載されている。同鉱床田に認められる Sn, W, Mo, Fe, Co, Cu, Zn, Pb, As, Bi, Sb の分布規則性は稀少金属鉱化作用が発達する一定範囲に探査を集中しやすくしてくれた。その後、トイルヌイ=アウス地区における累帯性の個々の問題や全体的な問題について、A. V. PEK (1962), N. A. KHRUSHCHOV (1958), N. K. NEFEDOV ら (1959) の論文が出された。

Mo-W 鉱化作用の分布規則性については、N. A. KHRUSHCHOV (1958) がグラブヌイ鉱床の場合を最



第3図 グラブヌイ鉱床における深さと WO<sub>3</sub>, Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>6+</sup> 各含有率の関係 (KHRUSHCHOV, 1958)



第4図 上部レベル (I) と下部レベル (II) における WO<sub>3</sub>(a), Mo<sup>4+</sup>(b), Mo<sup>6+</sup> (c) の分布状況 (GORBUNOV と NEFELOV, 1963). 含有率区分は WO<sub>3</sub>.....40-80-120-160->200, Mo<sup>4+</sup> と Mo<sup>6+</sup>.....4-8-15->20

初に記載し、次いで L. V. GORBUNOV と N. K. NEFEDOV (1963) がさらに詳しく検討している。

金属元素の分布は、上記諸文献によると、グラブヌイ鉱体の場合、深くなるに従って  $\text{Mo}^{4+}$  含有率が次第に低下し、Wの含有率が大きく上昇し、 $\text{Mo}^{6+}$  含有率がわずかに上昇する傾向を有する、という特徴を備えている(第3図)。また、グラブヌイ鉱体の各レベルでは、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Mo}^{4+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$  がきわめて不規則に分布している(第4図)。

Wと $\text{Mo}^{6+}$ の最高含有帯は主として鞍状鉱体の南部に分布する。上部レベル(第4図I-a)では、ホルンフェルスおよび大理石とスカルン鉱体との接触部にWが胚胎されることも明らかである。下部レベルではW分布のパターンはそのままであるが、「重心」は鉱体南部に移っている。それと同様ではあるが、下部レベルでの $\text{Mo}^{6+}$ の分布は鞍状鉱体南翼に濃集しているためコントラストが強い(第4図I, II-c)。Wと $\text{Mo}^{6+}$ の分布コンターがおおむね一致し、とくに下部レベルでそうであることは強調しておかねばならない。

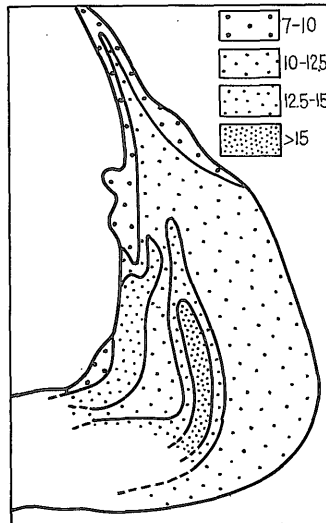
$\text{Mo}^{4+}$ の最大含有率部は鞍状鉱体の北翼にあって、南翼のWと $\text{Mo}^{6+}$ の最大含有率部のコンターとは部分的にしか重ならない。グラブヌイ鉱体の北翼では $\text{Mo}^{4+}$ 含有率が深さとともに急減する。各水平面に共通したWと $\text{Mo}^{6+}$ の密接な関連性は当該採取試料データの比較解析によっても証明済みである(GORBUNOV, VORONCHIKHINA, 1968)。また、A. N. KHRUSHCHOV (1948, 1958)の見解によると、W、 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{Mo}^{4+}$ の分布は輝水鉛鉱( $\text{Mo}^{4+}$ )、パウエライト( $\text{Mo}^{6+}$ )、モリブデン灰重石(Wと $\text{Mo}^{6+}$ )、灰重石(Wと $\text{Mo}^{6+}$ )の間の量比の変化を反映している(鉄水鉛鉱と含モリブデン=オーカは大きな役割を果さない)。

鉱石鉱物の分布は、もちろん、鉱石成分  $\text{W} \cdot \text{Mo}^{6+} \cdot \text{Mo}^{4+}$  の分布と関係がある。しかし、その関係はすぐ思いつくほど単純ではない。 $\text{Mo}^{4+}$ の分布と輝水鉛鉱との間に完全な対応性があることには誰も疑義をささないだろう。したがって、先に述べた $\text{Mo}^{4+}$ 分布の特徴はすべて輝水鉛鉱によるものとすることができる。だが、これと同じ結論をWと $\text{Mo}^{6+}$ の関係に及ぼすことはできない。Wは灰重石の組成にもモリブデン灰重石の組成にも幾らか加わっているのだから、これらの鉱物を併せた分布についてしかいえないのである。モリブデン灰重石とパウエライトの組成に加わっている $\text{Mo}^{6+}$ の場合にはパターンはまだWの場合よりも限定できる。N. A. KHRUSHCHOV (1958)によると、 $\text{Mo}^{6+}$ の分布とその変化はパウエライト含有量の変化によるものと解される。彼の見解では、パウエライトは表成帯でも熱水条件下での輝水鉛鉱の酸化によっても生成する。しかし、この興味ある仮説もグラブヌイ鉱体の場合には鉱物学的な確証がなく、さらに、モリブデン灰重石の組成の範囲が広く、固溶体分解生成物としてのIV型のモリブデン灰重石中にパウエライト包有物が存在するというデータからの批判もある。輝水鉛鉱の酸化によって生じた表成パウエライトの大部分は本鉱床の主として上部レベルに賦存している。比較解析のデータ(GORBUNOV, VORONCHIKHINA, 1968)によると、グラブヌイ鉱体では輝水鉛鉱の強いパウエライト化は深さ250mで消えてしまう。したがって、本鉱床の深部レベル産鉱石中の $\text{Mo}^{6+}$ とWの分布は各型別灰重石の相対的含有率とモリブデン灰重石の組成の変化状況だけに規制されることになるはずである。

これらのことから、グラブヌイ鉱体、セーベロザールパト=スカルン体、スレポイ鉱体の主要レベルで特別に鉱物学的試料の採取が行われた。採取試料はそれぞれ20—30kgで、物質組成に関して均一な坑壁部分を選んだ。当該試料から分離した灰重石精鉱に対して、 $\text{W} \cdot \text{Mo}^{6+} \cdot \text{Mo}^{4+}$ の化学分析を行い、蛍光刺激と蛍光スペクトルを調べた。そして、そのデータによってスペクトル写真の相解析法(KLYUCHAREVA, KONONOV, 1970)を用いながら、各試料中の純粋な灰重石の含有率、モリブデン灰重石の平均組成、同じくモリブデン灰重石の化学的—化学的タイプ別の量比を求めてみた。

純粋な灰重石とモリブデン灰重石組成の分布状況はグラブヌイ鉱体のもっとも代表的な第6坑準(試料数46)を例にとって説明する(第5図)。I型灰重石の含有率は大部分の試料(46個中35個)で5—10%、幾つかの試料では15—20%に達している。その検討結果は、当該灰重石が主として鞍状鉱体の北翼の大理石との接触部に賦存するスカルンの熱水変質帯に関係し、残りはグラブヌイ鉱体の全レベルにわたってはっきり規則性を示さないで散在することを示している。

もっとも興味を呼ぶのはモリブデン灰重石の組成の分布状況である。第6坑準の平面に各試料中のモ

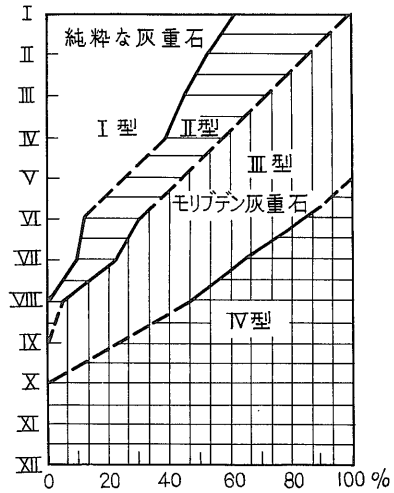


第5図 グラブヌィ鉱体第6坑準面におけるモリブデン灰重石の組成変化 ( $\text{CaMoO}_4$  の%)

リブデン灰重石の平均組成データを当てはめてみると、この平面ではIII型のモリブデン灰重石が主体をなし、I型が混るのは翼部、IV型が分布するのは鞍状鉱体南半に限られ、同時に鞍状鉱体南半部にはパウエライト構成体含有量のもっとも多い ( $\text{CaMoO}_4$  13-18%) モリブデン灰重石が胚胎されている。鞍状鉱体の北翼に向かってモリブデン灰重石中の  $\text{CaMoO}_4$  含有率は11-13%まで次第に低下し、さらに北西翼部に向かって平均8-12%になり、遂には翼端部でわずか4-5%となっている。モリブデン灰重石の組成の変化は鉱体のピッチに交叉する方向に規則的である。また、モリブデン灰重石中の  $\text{CaMoO}_4$  含有率は下盤から軸部に移り変わる所で幾らか高くなり、次いで黒雲母質ホルンフェルスとの接触部に近づくに従って次第に低くなる。全体として第6坑準におけるモリブデン灰重石の組成別分布は明らかに同心帯状性を備えている。その中心部は比較した結果からすると、Wと  $\text{Mo}^{6+}$  の含有率が高い部分に一致することになる (第4図と第5図を参照)。

モリブデン灰重石の組成分布状況に類似性が認められるのは第6坑準よりも深部の第7坑準と第8坑準の場合である。第7・第8両坑準では、純粋な灰重石をほとんど含まない試料が圧倒的に多い。スカルンの熱水変質帯から採取した試料のうちの数個に純粋な灰重石が25-30%含まれていただけである。第7坑準のモリブデン灰重石は主としてIII型とIV型のものからなり、第8坑準の場合はIV型の方が多い。全体としてグラブヌィ鉱体の下部レベルではI型灰重石含有率が深さとともに規則的に低下し、モリブデン灰重石中の  $\text{CaMoO}_4$  平均含有率が次第に増大し、まずII型とIII型、次いでIV型のモリブデン灰重石の割合がそれに応じて増大することを特徴としている (第6図)。

セーベロ=ザーパト スカルン体の場合は入坑可能な上部レベルの第1・第2・第3・第4の各坑準でしか試料が採取できなかった。このスカルン体では、グラブヌィ鉱体の場合と違って、純粋な灰重石がモリブデン灰重石よりも多く、モリブデン灰重石のうちではII型のものが主に発達している。グラブヌィ鉱体の場合と同じように、モリブデン灰重石中のMo含有率が深さとともに増大する傾向は保たれており、同じく純粋な灰重石の含有量は減少し、モリブデン灰重石の量は増大する。本鉱床の鉱体の垂直累帯構造を示す構成図 (第6図) によると、グラブヌィ鉱体の下部レベルとセーベロ=ザーパト スカルン体の上部レベルの鉱石中の純粋灰重石含有量とモリブデン灰重石含有量の比が深さとともに変化するに当たって「継承性」のあることがはっきり認められる。このことから、当該累帯性の主な傾向がグラブヌィ鉱体の採掘済み坑準である上部レベルにも、セーベロ=ザーパト スカルン体の未採掘である下部レベルにも拡がっている、としなくてはならない。セーベロ=ザーパト スカルン体では下部でII型とIV型のモリブデン灰重石含有率が高くなり、同時にI型の灰重石が減少することを期待すべきで



第 6 図 鉍体中の構造化学タイプ別モリブデン灰重石の垂直分布

I-XII: レベル  
 I-IV: セーベロゼーパート スカルン体によるデータ  
 VI-VIII: グラブヌイ鉍体によるデータ

ある。

スレポーイ鉍体における灰重石の分布は全く別の形をとっている。この鉍体のすべての探鉍坑準ではレベル差 600m にわたって主に III 型のものからなるモリブデン灰重石が卓越する。しかし、採取試料が少ないため (1 坑準 2-3 個), モリブデン灰重石の垂直組成別変化の規則性について述べるのはまだ早過ぎる。

#### 累帯配列形成の主な原因

本鉍床の諸鉍体内における造鉍金属元素と鉍石鉍物の累帯配列は多くの要素, 地質学的および物理化学的な多くの要素に規制されている。筆者らの課題となっているのは, まず第一に鉍化作用が働く場所を規制した各種の要素の相対的な役割を評価すること, そして次にそのうちの主要な要素の作用の性質を解明することである。鉍化作用が多段階的であるため, 第一に鉍床の生成に当たって各段階が占めた役割を評価する必要があり, 第 2 に前記累帯配列をどのような起源 (多上昇物起源と単上昇物起源) から考え起すべきかを解答しなくてはならない。

鉍石の主体が交代岩の生成段階と密接な関係を有するが, 鉄分に富む輝石-ざくろ石スカルンの発達と関係ある鉍石鉍物や熱水変質帯の形成と関係ある鉍石鉍物の生成を全く無視するわけにいかないことはすでに検証した通りである。概算すると, スカルン生成段階, 交代岩生成段階, 熱水変質段階でそれぞれ生成した鉍石鉍物の割合はモリブデン灰重石が 20%, 70%, 10%, 灰重石が 20%, 30%, 50%, 輝水鉛鉍が 10%, 85%, 5% となる。これらすべての生成段階を通じて特徴的な (現われる度合はさまざまだが) ことは下部に下がるにしたがって鉍石鉍物の量比が次第に変化することで, 下部になるにつれて I 型灰重石と輝水鉛鉍の量が減少し, II・III・IV 型に属するモリブデン灰重石の含有量が增大する。各生成段階ごとの鉍石鉍物の分布傾向が類似し, スカルン生成段階と熱水変質段階の役割が比較的小さいので, Mo-W 鉍化体の経験的に認められている垂直累帯性は主として交代岩 1 段階の鉍物生成条件を反映するものと思われる。他の生成段階の影響は輝水鉛鉍と I 型灰重石の分布に対してだけかなり強く現われているが, その影響は各型のモリブデン灰重石の分布と組成変化の一般図式をそれほど大きくゆ



がめるものではない。グラブヌイ鉱体におけるモリブデン灰重石の組成変化(すなわち、その型の変化)の水平同心累帯性は垂直累帯性の反映である。

したがって、モリブデン灰重石の構造—化学的タイプ(Ⅱ型、Ⅲ型、Ⅳ型)の配分は、主として交代岩Ⅰ生成段階の鉱物生成条件の物理化学的諸パラメータの変化度に規制された単上昇累帯性を反映している。この結論は次のような課題の遂行、すなわち鉱体の累帯構造の形成に対する物理化学条件の役割をきわめて解明しやすくしてくれる。

各坑準で認められた鉱石鉱物の量比の変化やモリブデン灰重石の組成(型)別量比の変化は相互に相関函数的な関係を有し、Mo含有率の小さい灰重石と輝水鉛鉱の含有量はCaMoO<sub>4</sub>含有率の高い各型のモリブデン灰重石の量と反比例する。この相関性は本質的には共存する鉱石鉱物の組成の関係を現わしている。おそらく一定の外的条件下では輝水鉛鉱と共生する灰重石はモリブデンで飽和され、灰重石の組成に加わるのはパウエライト構成体である可能性がもっとも大きいといえよう。

一般的に、Mo 鉱物とW 鉱物の配分を現わすこの相関関係は、次のような置換平衡式でモデル化することができる。

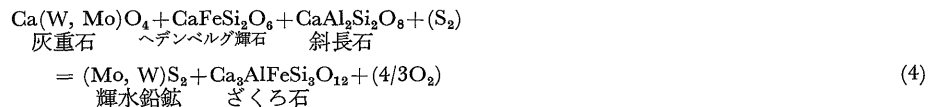
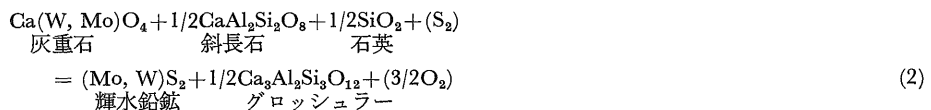


この平衡の平衡定数  $K$

$$K = \frac{X \text{ 灰重石 } \text{CaMoO}_4 \cdot (1-X \text{ 輝水鉛鉱 } \text{MoS}_2)}{(1-X \text{ 灰重石 } \text{CaMoO}_4) \cdot X \text{ 輝水鉛鉱 } \text{MoS}_2} = \exp \frac{\Delta G \text{ 反応}}{RT}$$

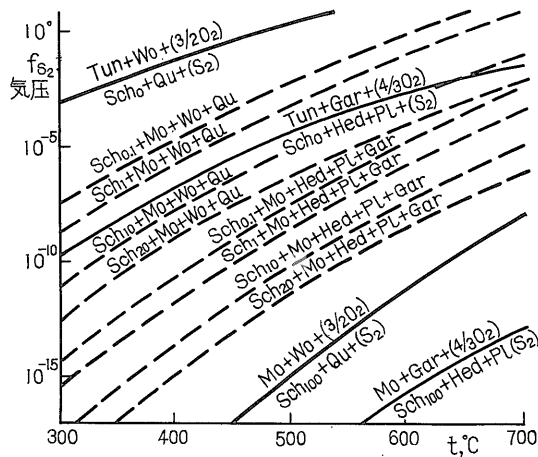
は共生する輝水鉛鉱と灰重石との間のMoとWの配分係数である。この定数は、平衡の体積効果(1)が1モル容積の決定誤差の範囲内にあるので、実際上温度に規制されるだけである。この平衡は温度の変化によって左側に急激に動くが、それは高温下よりも低温下の方がいちじるしく、 $K_{998^\circ\text{K}} = 10^{-20}$ ,  $K_{873^\circ\text{K}} = 2 \times 10^{-6}$ 、すなわち600°の差で平衡定数は14桁も変わる。以上のように、共生する灰重石と輝水鉛鉱の組成の相関関係は地質温度計となり、なおその上、生成温度が高いほどモリブデン灰重石中のCaMoO<sub>4</sub>含有率が高いことを期待しなくてはならない。しかし、この地質温度計を利用することはタングステンに関して輝水鉛鉱の同形置換容量がきわめて小さく、タングステン量の測定が難しいために容易でない。温度に相関するのは両共生鉱物の組成の比であり、各共生関係におけるモリブデン灰重石の組成は温度と併せて酸素と硫黄の分圧(ないし逃散能)によっても決定できる。

本鉱床で実際にみられる輝石・斜長石・石英・ざくろ石・珪灰石を伴った輝水鉛鉱と各種組成の灰重石の共生は、次のような図式の平衡に当てはめることができる。



平衡図式の数はもっと多いだろう。これらの平衡定数式は、一方では質量作用の法則、一方では反応の自由エネルギーを介して(PERCHUK, 1970)各共生関係それぞれの場合のモリブデン灰重石の組成、温度、酸素と硫黄の逃散能の間に相関性があることを示している。そのうちの1要素(O<sub>2</sub>の逃散能)は他の鉱物共生によって評価することができ、第1近似値として(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+SiO<sub>2</sub>)緩衝のそれぞれの安定度を採用することができる。このような仮定の下での平衡(3)と(4)の場合における温度とS<sub>2</sub>逃散能(f<sub>S<sub>2</sub></sub>)の相関関係は第7図に示す通りである。

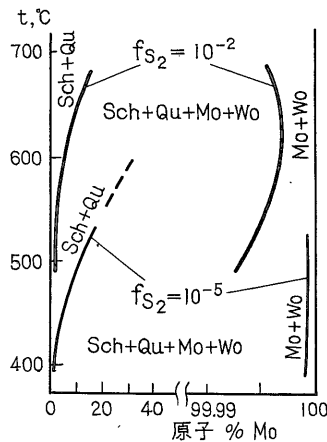
それぞれの鉱物共生関係で、硫黄の逃散能は一つの水準を維持する、としてよいだろう。その場合、温度の低下はモリブデン灰重石中のMo含有率の減少をもたらす。累帯配列を形作っている実際のモリブデン灰重石の組成(CaMoO<sub>4</sub>20%から3—5%——第5図)は次のような温度範囲に相当する。すな



第7図 輝水鉛鉱・石英・珪灰石と共生するモリブデン灰重石の組成 (実線) および輝水鉛鉱・輝石・斜長石・ざくろ石と共生するモリブデン灰重石の組成 (破線) と温度・ $S_2$  逃散能との相関関係, 酸素の逃散能は  $(Fe_3O_4 + SiO_2 + Fe_2SiO_4)$  緩衝による.

- Sch: 灰重石とモリブデン灰重石, 指数は  $CaMoO_4$  モル%
- Sch<sub>0</sub>: 純粋な灰重石
- Sch<sub>100</sub>: パウエライト
- Mo: 輝水鉛鉱  $MoS_2$
- Tun: 硫化タングステン鉱  $WS_2$
- Qu: 石英  $SiO_2$
- Wo: 珪灰石  $CaSiO_3$
- Hed: ヘデンベルグ輝石  $CaFeSiO_5$
- Pl: 斜長石  $CaAl_2Si_2O_8$
- Gar: ざくろ石  $Ca_2AlFeSi_3O_{12}$

わち, 石英-珪灰石共生の場合には  $fs_2 = 10^{-5}$  気圧で 540-450°C,  $fs_2 = 10^{-7}$  気圧で 460-380°C, 斜長石-輝石-ざくろ石共生の場合には  $fs_2 = 10^{-7}$  気圧で 650-520°C,  $fs_2 = 10^{-8}$  気圧で 600-500°Cである. このように, 温度勾配は 100-150°C と評価できる. この温度絶対値 400-600°C は本鉱床の上述の鉱物共生関係それぞれに対して気液包有物のデクレピテーションと均一化現象のデータから出された結果と一致する. 上記  $S_2$  の逃散能値は当該温度の場合の Kh. D. KHOLLAND の評価値に近い. 計算上の不正確さは一連の熱化学定数の信頼度を下げ, とくに鉄化合物(ヘデンベルグ輝石, アンドラダイド)の場合にいちじるしい.



第8図 珪灰石・石英と共生するモリブデン灰重石・輝水鉛鉱の組成と温度の相関関係 (記号: 第7図参照)

組成-温度ダイアグラム (第8図) は T-fs<sub>2</sub> ダイアグラム (第7図) の基礎となったデータによって、また置換平衡(1)の平衡定数の計算で得られたデータによって組み立てたものである。

## 結 び

1. トイルヌイ=アウス鉱床における Mo—W 累帯配列の主な特徴は次の通りである。すなわち、垂直方向に Mo<sup>4+</sup>/Mo<sup>6+</sup> 比が変わり、その変化は灰重石相と輝水鉛鉱相の割合の変化およびモリブデン灰重石の規則的な組成変化 (構造-化学的タイプ I 型・II 型から III 型・IV 型への移り変わり) に関係がある。この特徴は本鉱床の主な Mo—W 鉱化作用をもたらした石英-輝石-斜長石質その他の交代岩の生成段階における単上昇累帯配列の現われと解される。この累帯性の主要な原因は鉱化作用の進行過程における鉱体範囲での空間的熱勾配の存在である。すなわち、垂直累帯構造は造鉱溶液源からの距離に左右される熱勾配と関係し、水平累帯構造は造鉱溶液の主通路からの距離に関係があり、その反映である。

2. 鉱石鉱物の鉱物共生関係と組成の時間的な変化規則性も主として温度の低下、すなわち、熱水過程の後退作用性に原因する。灰重石と輝水鉛鉱の共生に向かっているモリブデン灰重石の一般的な変化方向性はモリブデン灰重石粒の特徴的な成長累帯構造と同粒が細脈に切られる現象となって現われている。生成過程の進行につれてモリブデン灰重石のパウエライト構成体が増加する場合はまれだが、それはたとえばスカルンに輝石-斜長石質交代岩が重複生成することと密接な関係がある。このような場合は T—fs<sub>2</sub> ダイアグラムで十分説明でき、モリブデン灰重石の各種鉱物共生関係の安定領域の不一致が原因と思われる。

3. 温度のほかに重要な要素となっているのは硫黄ガスと酸素の分圧で、両分圧は明らかに無関係ではなく、また温度の変化に従って変わるはずである。したがって、累帯配列は温度を主要要素とした上記すべての要素が共に変化することによって生ずる。

T, fs<sub>2</sub>, fo<sub>2</sub> は典型的な物理化学的要素である。鉱石鉱物の沈殿過程でこれらの要素は多様な電気化学的平衡を経ており、当該電気化学的平衡の指標となっているのは pH, Eh, 各種イオンの活性で、上記 3 要素と機能的に結びついている。

4. モリブデン灰重石の組成変化に影響する要素の確認はすでに明らかにした規則性の普遍性という結論をひき出させるものである。とくに、ゼイレジャイト (灰重石の変種, MoO<sub>3</sub> を含む) の起源がはっきりしてくる。その出現はおそらく高温条件だけでなく、S に乏しい生成環境とも関係があるに違いない。(謝辞は省略)

## 文 献

- L. V. GORBUNOV, N. K. NEFEDOV (1963) トイルヌイ=アウス鉱床グラブヌイ スカルン体中のタングステンとモリブデンの分布規則性. Изв. вузов. Цветная металлургия, No. 5.
- L. V. GORBUNOV, N. P. VORONCHIKHINA (1968) タングステン—モリブデン鉱化作用の分布規則性研究への比較分析の利用. Изв. вузов. Геология и разведка, No. 2.
- V. A. ZHARIKOV (1961) スカルン鉱床中の石英—長石質交代岩. Докл. АН СССР, т. 138, No. 3.
- A. D. KALENOV (1948) トイルヌイ=アウス鉱床の鉱物学的概括. Уч. зап. Кабардинского НИИ, т. III.
- S. M. KLYUCHAREVA, O. V. KONONOV (1970) 螢光スペクトルによる灰重石—モリブデン灰重石および同精鉱の相分析. Заволская лаборатория, No. 6.
- O. V. KONONOV (1958) トイルヌイ=アウス鉱床生成過程におけるタングステンとモリブデンの挙動について. Вестн. МГУ. сер. биол., почвовед., геол. геолр., No. 3.
- O. V. KONONOV (1960) トイルヌイ=アウス鉱床産灰重石の組成と幾つかの物理的性質について. Вестн. МГУ. сер. IV, геол., No. 2.
- O. V. KONONOV (1967) 含モリブデン灰重石の螢光の特徴. Докл. АН СССР, т. 175, No. 1.
- O. V. KONONOV, S. M. KLYUCHAREVA, I. D. KARYAKINA (1971) 灰重石の構造化学的タイプとそれら

- の性質. Тезисы докладов VI научной отчетной конференций геол. фак-та МГУ.
- O. V. KONONOV, A. F. SVIRIDENKO, G. N. NAZIMOVA (1971<sub>2</sub>) トイルヌイ=アウス モリブデン-タングステン鉱床の地質構造発達の特徴と生成過程の段階性. Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений, Изд-во ЛГУ.
- V. N. KRUGLOVA and the others (1966) 含モリブデン灰重石の幾つかの特徴. Минеральное сырье, вып. 12.
- N. K. NEFEDOV, M. V. TARAKANOV, G. D. AZHGIREI (1959) トイルヌイ=アウス タングステン-モリブデン鉱床. Материалы ГКЗ, сб. 1.
- L. L. PERCHUK (1970) 造岩鉱物の平衡. НАУКА 出版社.
- A. V. РЕК (1912) トイルヌイ=アウスの鉱床田と鉱床の地質構造. Тр. ИГЕМ, вып. 56.
- I. N. SITKOVSKI (1937) Капалдар-Баркария地方西部の鉱体の累帯配列について. Геология на фронте индустриализации, No. 7-8.
- S. P. SOLOV'YEV (1937) 北カフカス地方トイルヌイ=アウス地区の金属元素の累帯配列. Проблемы советской геологии, No. 9.
- S. P. SOLOV'YEV (1940) トイルヌイ=アウス鉱床田の新期貫入岩と接触変成. Петрография СССР. сер. II, монографии, вып. 6.
- Kh. D. KNOLLAND (1968) 鉱床問題への熱力学の適用. 鉱物共生と造鉱溶液の組成. в сб. Термодинамика постмагматических процессов, "Мир".
- N. A. KHUSHNOV (1948) トイルヌイ=アウス鉱床産鉱石中のモリブデン. Цветные металлы, No. 2.
- N. A. KHUSHNOV (1958) トイルヌイ=アウス. Сов. геология, No. 2.