

報 文

550.4:543.42:553.31

微量元素による本邦含銅硫化鉄鉱床の地球化学的研究*

伊 藤 司 郎**

Geochemical Study of Bedded Cupriferous Pyrite Deposits in Japan

Shiro ITOH

Abstract

The minor elements in pyrite ore samples collected mainly from bedded cupriferous pyrite deposits in the Sambagawa metamorphic belt are spectroscopically analyzed and cobalt distribution within pyrite crystals is examined by electron microanalyzer (EPMA). The deposits studied occur in different stratigraphic horizons as well as in different metamorphic grades.

From the comparison of spectrographic data of pyrites in different deposits, the following facts are clarified.

a. The bedded cupriferous pyrite deposits in Japan are characterized by much higher cobalt content in pyrite than in the deposits of other types, such as Kuroko, hydrothermal vein and contact deposits.

b. Although many elements are contained in these ores, only a few seem to be in the crystals of pyrite. They are mainly Co, Ni, As and Se.

c. Thallium detected in pyrite reflects local geologic process.

d. The deposits in the Sambagawa metamorphic belt are statistically similar to each other concerning cobalt and nickel contents of pyrite, although the deposits are distributed in wide regions.

e. The range of cobalt content in pyrite is fairly wide. But with the increase of metamorphic grade, it approaches the mean value of the bedded cupriferous pyrite deposits of Japan ($1,000 \pm 200$ ppm).

f. Among the orebodies deposited in different stratigraphic horizons in the same ore district, the distribution patterns of minor elements are somewhat different.

g. The cobalt contents in pyrites of the Yanahara-kabu orebody show zonal distribution within the orebody. Such a zonal distribution is not recognized in the other bedded cupriferous pyrite deposits.

From the EPMA data regarding the cobalt distribution within pyrite crystals, the following observations will be mentioned.

a. The pyrite crystals in un- and low-metamorphosed ores show very heterogeneous and irregular distribution of cobalt.

b. There is a tendency that cobalt becomes homogeneously dispersed within pyrite crystals with increasing metamorphic grade.

c. However, in the ores which suffered intense metamorphism, cobalt is sharply concentrated in the margin of pyrite crystals.

d. At places where a considerable amount of cobalt is concentrated, the iron content is evidently lower than in the surrounding pyrites.

e. In other ore forming minerals, such as chalcopyrite, sphalerite, bornite and gangue minerals, cobalt was not detected.

* この報文は東北大学理学部に提出した学位論文である。

** 技 術 部

The facts and observations mentioned above could be interpreted under the following assumptions.

- a. The bedded cupriferous pyrite deposits were genetically related to basic volcanic rocks.
- b. The deposits were syngenetically formed with the country rocks, except the Yanahara-kabu orebody which is considered to be of partly epigenetic origin.
- c. The deposition of sulfide ores of the deposits was very rapid under disequilibrium conditions and both cobalt and iron sulfides precipitated simultaneously.
- d. Cobalt atoms migrated according to their chemical potential within the pyrite crystals during metamorphism.
- e. Cobalt was expelled from the pyrite crystals when they were assimilated and grew larger during intense metamorphism.

The geochemical difference between cobalt and nickel is discussed on the basis of the geochemical data of the elements in literatures and this work.

During the course of the study, carrollite was found in the ore sample from the Shirataki mine which is one of the highest-metamorphosed deposits in Japan. The cobalt mineral is believed to be formed by reaction between chalcopyrite and cobalt which was expelled from pyrite during intense metamorphism.

要 旨

三波川結晶片岩帯中に多数分布する層状含銅硫化鉄鉱鉱床のうち、天竜川流域の鉱床や佐々連鉱床など、変成度や規模の異なる約 21 の鉱体、および西南日本内帯の古生層中に胚胎する土倉鉱床や柵原鉱床などの、5 鉱体から採取した鉱石試料の微量元素のデータを総括した。この種の鉱床は広域変成作用によって鉱床の母岩が著しく変形・変質を受けているため、鉱床成因を確定することは困難で、古来より後生説・同生説に大別されるいくつかの仮説が提唱されてきた。本研究はこれらの成因解明に地球化学的に寄与することおよび変成過程における元素の挙動を明らかにすることを目的とした。

発光分光分析法による、いわばバルクの黄鉄鉱の分析結果からは次のような事実が明らかにされた。

1. 他種鉱床に比べて、この種の鉱床は黄鉄鉱の高 Co 含量で特徴づけられる。
2. 鉱床の変成度の増加とともに、黄鉄鉱の Co 含量の頻度分布はこの種の鉱床の平均濃度付近に収斂する傾向がある。
3. Tl は地域的要因の強い元素である。
4. 三波川結晶片岩帯のこの種の鉱床の黄鉄鉱の Co および Ni 含量は統計的にきわめて均一である。
5. 同一地域で層準を異にする鉱体間では微量元素の頻度分布に若干の差異が生ずる。
6. 柵原下部鉱体の黄鉄鉱の Co 濃度は鉱体内で累帯分布を示し、他の同種鉱床の場合と異なる。
7. この種の鉱床の黄鉄鉱には Co, Ni, Mo, Tl, Ag, As, Mn, Cu, Pb, Zn, Ba, Bi, Sb など多数の元素が検出されたが、結晶化学的および地球化学的近縁性などが

ら、黄鉄鉱と本質的に関連する元素は Co, Ni, As など小数の元素に限られ、この他の元素の大部分は混在する他種鉱物中に含まれている元素である。

このような分光分析のデータは無数の結晶粒子の平均的な値であり、それらの統計的な処理の結果は鉱体または鉱体群としての傾向または特徴を表わし、それはまた個々の結晶粒子の元素の分布の集大成でもある。これらとは全く次元を異にする個々の結晶粒子の元素の分布パターンの変化は変成作用による元素の動きをより直接的に示すものと期待される。そこで、EPMA を用いた極微小部の分析を行い、種々の変成度の鉱石の黄鉄鉱結晶内の Co の分布を調べた。その結果、次のような測定結果が得られた。

1. 低変成度の黄鉄鉱は不均質かつ不規則な Co 分布を示す。
2. 変成度の増加とともに比較的均質な Co 分布となる傾向が認められる。
3. さらに変成度が高まると黄鉄鉱粒子の周縁部に濃集する Co 分布パターンを示し、再び不均一な分布となる。
4. Co の高濃集部は常に Fe の減量が認められる。
5. 黄鉄鉱以外の鉱石構成鉱物には Co は全く検出されない。

これらの諸事実および観測結果を総合解釈し、次のような結論が導かれた。

1. この種の鉱床は塩基性火山岩と成因的に関係する。
2. 部分的に後生的要素の強い柵原鉱床を除いたこの種の鉱床はそれらの母岩と同生的に形成した。
3. この種の鉱床の硫化鉱物は非平衡条件下で急速に

沈積し、Fe と Co の両硫化物はほぼ同時に形成沈殿した。

4. 黄鉄鉱中の Co 原子は変成作用によってその化学ポテンシャルの勾配を下げる方向に結晶内を移動した。

5. 強度の変成作用による黄鉄鉱の粗大化で、黄鉄鉱内の Co は結晶外へ吐き出された。

6. わが国で最も変成度の高い鉱床の一つである白滝鉱床で見いだされたカローライトは黄鉄鉱から吐き出された Co と周囲に共存していた黄銅鉱とが反応して生じたものである。

本研究で得られた分析データおよび文献上のデータから Co と Ni の間の地球化学的差異について検討した。

I. 緒 言

本邦において層状含銅硫化鉄鉱床として分類される鉱床は北海道から九州に至るまで多数存在しているが、この鉱床タイプへ分類される鉱床は次の3点で共通している。すなわち、1) 鉱床の形態が層状、レンズ状、扁平葉状などで母岩の構造とほぼ調和していること、2) 鉱石は多少の黄銅鉱を含む黄鉄鉱からなり、ときに、閃亜鉛鉱、磁硫鉄鉱、斑銅鉱、その他の硫化鉱物を共生し、これらの鉱石鉱物の組み合わせや組織などが比較的安定していること、3) 鉱床の母岩は多くの場合広域変成作用を受けており、中生代以前の地層であること、の3点である。

このように層状含銅硫化鉄鉱床は鉱床の見掛けの特徴に対して与えられた名称で、このタイプの鉱床の全てが共通した成因を有することを意味しない。しかしながら、逆に共通の成因をもつ鉱床は同一のタイプの鉱床となることが考えられるので、層状含銅硫化鉄鉱床の多くはほとんど類似した鉱化作用により類似した環境で生成したと思われる。このような観点からの層状含銅硫化鉄鉱床の成因に関する議論は明治初期より多数の研究者によって行われてきたが、現在においても一つの成因説に確定しているわけではない。

一般に層状含銅硫化鉄鉱床は単純な形態をしているにもかかわらず、鉱床成因の究明が困難なのは、その母岩が多かれ少なかれ広域変成作用を受けて変形変質しているために、鉱床形成時の状態に復元して考察することができないことに最大の原因がある。例えば、一般に鉱床の母岩は緑色片岩であり、この種の鉱床が緑色片岩と成因的に密接な関係にあることは疑いないことである。しかし、その緑色片岩の原岩に関しては成因的立場の違

いによって大いに見解を異にする。すなわち、例えば同生成因説においてはその原岩を塩基性噴出岩および同質凝灰岩であるとするのに対して、後生成因説では塩基性侵入岩および鉱化作用によって緑泥石化した岩石であると主張する。

著者は本邦の硫化鉱物の地球化学的研究の一環として、上述のような層状含銅硫化鉄鉱床の成因の解明に地球化学的に寄与する目的をもって研究をすすめてきた。

層状含銅硫化鉄鉱床の地球化学においては、変成過程における元素の挙動を明らかにすることが本質的に重要な課題であり、対象鉱物としては最も普遍的に存在する黄鉄鉱が最適であると考えられる。そこで、この種の最も典型的な鉱床が多数存在している三波川結晶片岩帯の鉱床を主とした、種々の変成度の8鉱床を研究対象とし、それらより採取した総数556試料の、主に黄鉄鉱の微量元素の分析と各鉱床の代表的な鉱石試料のX線マイクロアナライザー (EPMA) による分析を行い、次のような観点からの検討を行った。

1. 層状含銅硫化鉄鉱床の微量成分上の特徴
2. 各鉱石鉱物間の微量元素の配分
3. 鉱床の変成度と微量成分との関係
4. 鉱体内および鉱体間の微量元素の分布状態
5. 黄鉄鉱結晶内の Co の分布パターンと鉱床の変成度との関係

これらの検討結果を総合して、層状含銅硫化鉄鉱床の成因的考察および変成過程における硫化鉱物中の微量元素の挙動、とくに黄鉄鉱中の Co の挙動についての考察を試みた。

なお、本論文は上述のように総括的な考察を試みるので、すでに報告してある著者の関連研究の概略およびその中で使われた図表を一部修正のうえ重複使用した。

謝辞 本研究は地質調査所の高橋清および安藤厚の両技官の指導の下に行われた。また、本稿を起すに当たっては東北大学竹内常彦教授、砂川一郎教授、山岡一雄助教授、鈴木光郎助教授および大貫仁助教授の御指導、御助言を仰いだ。これらの方々に厚く御礼申し上げる。また、鉱床調査および試料採取に際しては地質調査所竹田英夫技官および千葉大学兼平慶一郎助教授の有益な御助言に負う所が多かった。鉱石の顕微鏡観察では地質調査所遠藤祐二技官および佐藤壮郎技官の協力を得た。EPMA測定においては地質調査所嶋崎吉彦技官および東北大学根建心具博士の御指導と御助言を戴いた。これらの方々に深甚な感謝の意を表す。

研究史

硫化鉱物中の微量元素は 19 世紀後半より、初めは新元素の発見のために、後には希産元素の資源的な立場から、精力的に調べられた。その他、1920 年頃より硫化鉱物の分析データを鉱床の形成過程と関連づけて、硫化鉱物の生成条件を決める手段として用いる試みがなされるようになった。

1955 年までの過去 80 年間のこの種のデータは FLEISHER (1955) によって集約され、主な硫化鉱物の微量成分上の特徴および微量元素の共存硫化鉱物間の配分などが総括的に浮き彫りにされた。硫化鉱物の微量元素の含有率は硫化鉱物の生成温度と関係があることは多くの研究者によって指摘されている¹⁾が、その他に、例えば HABERLANDT and SCHROLL (1954) は温度・圧力条件のほかに、地域的要因、母岩および随伴する火成岩の種類に関係する要因によって影響されることを指摘している。高橋 (1962, 1963) は東北日本内帯鉱床区の硫化鉱物の微量成分について調べ、鉱床の形態によって微量成分の特徴が著しく異なることを明らかにした。

本邦の硫化鉱物鉱床に対するこの種の研究はわずかで、上述の高橋のほかに、三ヶ所型含銅硫化鉄鉱床を対象とした牟田 (1957, 1958)、四国地方の含銅硫化鉄鉱床の鉱石の半定量分析値を示した松石 (1961 a, b)、方鉛鉱の微量成分を明らかにした高橋・伊藤 (1961 a, b)、秩父鉱山の硫化鉱物を対象とした滝本ほか (1954, 1960)、港 (1960)、三波川帯の鉱床を対象とした YAMAOKA (1962)、接触交代鉱床の Ge を主とした安藤 (1964)、黒鉱鉱床を対象とした高橋 (1966)、佐藤・伊藤 (1969)、西山・港 (1971, 1973) および含銅硫化鉄鉱床を対象とした YAMAMOTO et al. (1968)、伊藤 (1967, 1971 a, b) などがあるにすぎない。

このような分析データの統計的考察から、硫化鉱物の生成条件を検討する試みのほかに、硫化鉱物の合成実験の結果を用いて鉱床の生成条件を検討する研究も行われている²⁾。

含銅硫化鉄鉱床の主要構成鉱物である黄鉄鉱の微量元素成分に関しては数多くの研究がなされており³⁾、本質的

- 1) HOEHNE (1934), STOIBER (1940), OFTEDAL (1940, 1942), CARSTENS (1941, 1942, 1945), SCHROLL (1951, 1955), TISCHENDORF (1955), MALAKHOV (1969), ROSE (1967, 1970), FRANZ (1971), etc.
- 2) KULLERUD (1953, 1967), VAN HOOK (1960), WERNICK (1960), BARTON & TOULMIN (1966), CRAIG (1967), 武内 (1968), FRANZ (1971), etc.
- 3) AUGER (1941), NEUHAUS (1942), CARSTENS (1941, 1942, 1943), HEGEMANN (1943), GAVELIN & GABRIELSON (1947), MINGUZZI (1947, 1951), TALLURI (1951), HOEHNE (1952), HAWLEY (1952, 1961), YAMAOKA (1958), MICHALEK (1962), 滝本 (1960, 1963), CAMBEL & JARKOVSKY (1965, 1967, 1969), MITCHELL (1968), etc.

に黄鉄鉱に含まれる微量元素は Co, Ni, Se, As などごく少数の元素に限られることが明らかにされている。とくに Co, Ni は黄鉄鉱を含む鉱床の成因を示す指示元素となり得る可能性が指摘されている⁴⁾。その実験的な裏付けを与える FeS₂-CoS₂-NiS₂ 系の熱水合成による固溶体関係は KULLERUD (1962), KLEMM (1962, 1965), SPRINGER et al. (1964), STAUMANIS et al. (1964) が研究している。この系の天然鉱物である bravoite, (Fe, Co, Ni) S₂ は帯状構造をなして産することが多く、各ゾーンの EPMA による定量分析から、上記 3 成分系の連続性が検討された (SPRINGER et al., 1964; RILEY, 1965; DEMIRSOY, 1969; HANUS, 1971)。

本邦の層状含銅硫化鉄鉱床の成因に関しては鉱床地質学者によって今世紀初頭より多くの論議が交され、種類の仮説が提唱されてきた。中島 (1896) はこの種の鉱床の成因を母岩と同時代に水底に沈積した硫化鉱層であると述べた。しかし、この仮説は佐川 (1910) や西尾 (1910) の裂罅充填説が提唱されて以後近年まで全く取り上げられなくなった。新井 (1911-1914) の岩漿分体説、久原 (1914) の交代説などを経た後、加藤 (1937, 1938) はこの種の鉱床をとくに別子式鉱床と称し、造山作用の途上に生じた地層の片理面に沿う割れ目に沿った熱水鉱化作用による交代鉱床 (一部裂罅充填鉱床) であると主張した。以後暫くの間はこの加藤の説がやや定説化した。しかし、近年に至って、渡辺 (1957, 1965) が国外のこの種の鉱床の研究例にならって、鉱層説を復活させるにおよんで再び成因論争が活発となった。すなわち、彼は層状含銅硫化鉄鉱床と層状マンガン鉱床とを並置して考察し、これらが海底火山噴気性または海底温泉起源の堆積鉱床であると主張した。この仮説には今井 (1959) に代表される対立議論もあって、現在においてもなお確立された定説とはなっていない。しかし、それ以後、竹田 (1960 b)、三宅 (1961)、YAMAOKA (1962)、土井 (1962 b)、OSHIMA (1964)、KANEHIRA (1967, 1970 b) など同生成因説の支持者が多数現われ、この仮説がやや定着しつつあるように思われる。

この種の鉱床はドイツの Rammelsberg 鉱床や Meggen 鉱床などヨーロッパ各地およびカナダやアメリカなど多数存在しており、一般に“Kieslager”と呼ばれている。国外のこれらの鉱床の成因に関しても同生説⁵⁾と後生

- 4) ROST (1939), CARSTENS (1942), HEGEMANN (1943), BYØRLYKKE (1945, 1950), NICKEL (1954), KILBURN (1960), DAVIDSON (1962), LOFTUS-HILLS & SOLOMON (1967), VELIKOBRETS & KOBOLEV (1969), RUDASHEVSKIY & SIDOROV (1971)
- 5) ERDMANNSDORFFER (1912), FIEBOLD (1927), SCHMIDT (1933), BERG (1933), CARSTENS (1941 b), HEGEMANN (1950), KRAUME (1951, 1954), RAMDOHR (1953), SEIFERT et al. (1952), STANTON (1959), McALLISTER (1960), WHITEHEAD (1973), etc.

説⁶⁾の成因論争が盛んに行われた。最近、紅海の深海底で銅を含む硫化鉄の鉱床が生成されつつあることが発見され (MILLER et al., 1966; DEGENS and ROSS, 1969), 海底火山噴気性または海底温泉起源の堆積性鉱床とする説の支持者が増加している。

このような鉱床地質学的立場からの成因論争を背景にして、この種の鉱床の成因を地球化学的に解明しようとする試みもいくつかなされた。CARSTENS (1941 a, 1942, 1943) は、堆積起源の黄鉄鉱が 100 ppm 以下の Co と $Co < Ni$ で特徴づけられ、熱水起源の黄鉄鉱が 400-2,400 ppm (平均 500 ppm) の Co と $Co > Ni$ であると主張した。この CARSTENS の経験則は HEGEMANN (1943) によっても認められ、成因不明の黄鉄鉱を含む鉱床の成因解明に適用された。すなわち、彼はヨーロッパ各地の多数の鉱床からの約 641 試料の黄鉄鉱の分光分析データを用いて次のような結論を得た。

1. マグマ起源の黄鉄鉱は鉱床内およびしばしばこぶし大の鉱石内ですら Co および Ni 含量が変動する。
2. 熱水起源の黄鉄鉱は広範囲の Co および Ni 含量を示し、一般に Ni 含量より Co 含量が高い。
3. 石炭その他堆積岩中に含まれ、疑いもなく堆積性の黄鉄鉱は広域に亘って一様な Co および Ni 含量を示し、ほぼ Co 含量は 10 ppm, Ni 含量は 200 ppm である。
4. 非変成ないしごく弱い変成作用しか受けていない Kieslager の黄鉄鉱は上記の堆積性黄鉄鉱と同じ特徴を示し、これらは堆積性にちがいない。
5. 変成作用を受けた Kieslager の黄鉄鉱は変成度が同じである限りその Co および Ni 含量は一様であるが、相対的に Co 含量は高くなり、Ni 含量は低くなる。
6. 変成作用を受けた Kieslager にしばしば認められる斑晶状黄鉄鉱は基地の細粒黄鉄鉱よりも Co 含量が高い (約 3,500 ppm) 規則性がある。逆に Ni 含量は小さくなり 25 ppm 程度である。

これらの結果から、黄鉄鉱中の Co および Ni は黄鉄鉱床の成因的研究のための地球化学的指示元素として用いることができ、例えば Rammelsberg や Meggen などの Kieslager は堆積起源と考えられる。

このような HEGEMANN の結論は CAMEL and JARKOVSKÝ (1967) のチェコスロバキアの鉱床からの黄鉄鉱の場合にもほぼ確認された。ただし、CAMEL らは同生堆積性または海底火山性の堆積性黄鉄鉱の初生的

な Co および Ni 含量は個々の鉱床で種々の値をとり得るとし、堆積性の成因をもつ黄鉄鉱は一地域または一鉱床内での Co および Ni 含量の均質性のみが診断の手段であると述べている。

このような黄鉄鉱中の Co と Ni の量から鉱床の成因を究明しようとする試みは Kieslager 以外の strata bound 型の鉱床にも波及し、WRIGHT (1965) はカナダの Steep Rock Lake 鉄鉱床に、LOFTUS-HILL and SOLOMON (1967) はタスマニアの鉱床群に、DAVIDSON (1962) はアフリカ中央部のカッパーベルトの鉱床群に適用してそれらの成因を論じている。

本邦の層状含銅硫化鉄鉱床に関しては、このような立場からの研究は、論者以外、全く行われたことがない。しかし、この種の研究が必要なることは以前から認められていたことで (渡辺, 1957), 2・3 の地球化学的データが報告されている。例えば、牟田・桂 (1958) は三ヶ所型キースラーガーの鉱化作用について地球化学的に検討したが、あまり明確な結論を得ていない。松石 (1960, 1961) は高越鉱山および大久喜鉱山の微量元素の分布を調べ、鉱床の下盤から上盤へ向かって一方向的な変化をする微量元素があることを示しているが、半定量分析なので説得力のある結論を得ていない。また、YAMAOKA (1962) は三波川帯の鉱床の研究を行った際、鉱石鉱物の微量成分の半定量分析 (一部定量分析) 値から、大久喜鉱床を除く全てのこの種の鉱床は微量成分的に非常に類似していること、Co は黄鉄鉱に特徴的な元素であること、大久喜鉱山産の黄鉄鉱およびコロフォルム黄鉄鉱は As が高いことで特徴的であること、および Mo がしばしば検出されることはこの種の鉱床の特徴の一つであることなどを認めているが、変成度の差による微量成分の変化については言及されていない。

層状含銅硫化鉄鉱床の変成過程における元素の挙動はほとんど全くわかっていない。上記の HEGEMANN および CAMEL らは変成度の高い鉱床の黄鉄鉱ほど相対的に Co 含量は高くなり、Ni 含量は低くなることを認め、この両元素の濃度比から堆積性黄鉄鉱の変成度を推定できるかもしれないと述べているが、その機構については全く触れられていない。

NATALE (1969) はアルプス西部の黄鉄鉱鉱床における変成現象を記述して、変成作用による黄鉄鉱の移動は再結晶の範囲内 (顕微鏡的領域内) にとどまり、より移動し易い硫化物 (閃亜鉛鉱, 黄銅鉱など) でさえも親鉱体と空間的に連結した位置の pressure shadow, 破断, 破断劈開に分結脈として存在し、それほど遠くまで移動することはないと結論している。AMSTUTZ (1969) も変

6) LINDGREN & IRVING (1911), BORNHARDT (1939, 1948), ÖDMANN (1941), SCHOUTEN (1946), ZAVARISKY (1950), VÁHÁHALO (1953), MCKINSTRY & MIKKOLA (1954), DECHOW (1960), TUPPER (1960), BOYLE (1965), etc.

成作用による物質の移動は、通常、mm 単位から m 単位までの距離にすぎないと述べている。このように変成作用による物質の移動は距離的にも成分的にも非常に限定されるという考えが一般化している。この場合、物質は固相のまま、成分元素は固相拡散で移動すると考える。このような移動機構は造岩鉱物の場合も同様である(都城, 1965; ENGEL and ENGEL, 1960)。広域変成作用による変形に伴う硫化鉱物の流動性には鉱物間で差があり(VOKES, 1963; JUVE, 1967; LOWRENCE, 1967; McDONALD, 1970)、黄鉄鉱-閃亜鉛鉱-磁硫鉄鉱-黄銅鉱-方鉛鉱の順に可塑的流動性に富んでくると考えられている。この場合、これらの鉱物に普通に伴われる微量元素は元の鉱物におけるよりも濃集するようになるといわれる(VOKES, 1963, 1971)。これらの現象を説明するために VOKES (1971) は上述のような固相流動を否定し、帯域熔融による液相の流動体を想定し、鉱物の再沈殿および微量元素の再配分が行われたと主張している。しかしながら、これらのいずれの考え方も実験的または理論的な確証があるわけではなく仮説にとどまっている。

最近、本邦の層状含銅硫化鉄鉱鉱床と黒鉄鉱床とを成因的に類似した鉱床として捕え、これらの鉱床の硫黄および酸素の同位体組成の研究から、生成条件や鉱石構成元素の起源を論ずる試みが盛んになってきた(SAKAI et al., 1970; SASAKI, 1970; SASAKI and KAJIWARA, 1971; KAJIWARA, 1971; KAJIWARA and DATE, 1971 など)。今後はこの方面からの成因解明に対する寄与が多くなるものと思われる。

II. 試料調整および分析法

含銅硫化鉄鉱鉱床の鉱石鉱物は一般に極めて細粒である。例えば、土倉鉱床の浮選鉱石の顕微鏡分析を行った滝本・土井(1952)によれば、400 メッシュでなお片刃粒子が存在し、800 メッシュに至ってやっと単体粒子のみになるという。したがって、このような細粒の鉱石の硫化鉱物の単体分離は非常に困難である。変成度の高い鉱床では再結晶作用によって粒度は大きくなるが、黄鉄鉱粒子間を埋めている黄銅鉱を分離することはやはり非常に困難である。おそらく、現在の鉱物分離技法では、ごく限られた場合を除いて、少なくとも含銅硫化鉄鉱鉱床の硫化鉱物間(とくに黄鉄鉱と黄銅鉱の間)の 100% の単体分離は不可能であるといつてよい。

本研究で採用した方法で分離した分析試料は、上述の理由で、厳密な意味では鉱物単体ではなく、各種の硫化鉱物の混合体である。しかしながら、例えば本質的に黄鉄鉱に関係する元素のみを検討する限りにおいては、分

離した黄鉄鉱試料に混在する他の鉱物はその希釈効果の点からのみ考慮されればよい。すなわち、分離試料の純度が 80% 以上を期待できるとすれば、その分析データにおよぼす誤差は最大 -20% である。分光分析法における誤差は $\pm 30\%$ 程度と考えられるので、得られる分析データは $\pm 30\%$ の誤差を含むことを認識した上で、その解析を行うならば、以下に述べる簡便な分離操作でも充分であるといえる。ただし、研究対象とする元素は微量であるので、汚染によって外から添加されると大きな + の誤差を与えるから、十分な注意が必要である。

II.1 分離操作

各鉱山から採取した試料は顕微鏡観察用および EPMA 用の研磨片を作製するために切断される。その片側の試料片を分析用に供した。試料はステンレス製乳鉢による荒砕きと合成繊維製ふるいによるふるい分けを繰り返して、100-150 メッシュの粒度範囲のものを集めた。荒砕きの際には、乳鉢からの汚染の危険の大きい磨耗法は避けて、衝撃法だけで行った。

粒度を揃えた試料はスーパー・パンナーによって、主として比重に著しく差異がある硫化鉱物と珪酸塩脈石鉱物とを分離した。この際、水道水を用いるので、最後に蒸留水で各鉱物を洗浄した。このような比重の差を利用する鉱物分離には、普通各種の重液が用いられるが、重液や溶媒からの汚染が考えられるので採用しなかった。

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・セパレータを用いて、磁鉄鉱など磁性を持つ鉱物を分離し、つぎに双眼顕微鏡下で、手選による分析鉱物の精選に努めた。これらの分離精度は、少なくとも黄鉄鉱試料に関しては、80% 以上、大部分は 90-95% の範囲であろうと推定される。

II.2 分析法

上述の方法で分離された硫化鉱物および磁鉄鉱試料は高純度の分光分析用グラファイト粉末と、また、脈石や母岩などの珪酸塩試料は高純度の NaCl と 1:1 に混合し、分光分析に供した。これらの混合物は分光分析法における緩衝剤で、分析の対象とする元素の揮発度や試料のマトリックスの種類に応じて選択されるものである。これらの導電性の良い緩衝剤を加えることによって、アークが安定し、スペクトルの再現性が良くなる。

分析は JACO 3.4 m エバート型分光器を用い、直流アーク法で行った。発光条件その他の分析条件は下記の通りである。

電	流	8 A
電	圧	220 V
電	極 間 隙	3 mm

露出時間 90秒
 予備放電 3秒
 スリット間隙 20 μ
 乾板 コダック SA 1
 現像時間 20°Cで3分

分光に用いた平面回折格子は 15,000 溝/インチで 1 次スペクトル (分散度, 5 Å/mm) および 2 次スペクトル (分散度, 2.4 Å/mm) を撮影し, 日本 JACO 製マイクロフォトメーター (分解能, 0.03 mm. この値は上記 2 次スペクトルで 0.07 Å に相当) で分析線の黒化度を測定した。

第 II-1 表に定量に用いた各元素の分析線とその感度を示した。この表に示してある分析線は, その感度に応じて定量分析に最適な濃度範囲をそれぞれ持っており, 試料の各元素の含有量に応じて選択される。例えば, 分析試料の Co 含量が 100 ppm 以下であれば Co の最強輝線である 3,453.50 Å を, 100 から 1,000 ppm の範囲であれば 3,395.38 Å を, 1,000 ppm 以上の時は 3,333.39

Å を分析線とした。

従来, Ni の分析線は 3,414.76 Å を用いるのが普通であるが, 大量の Co が共存する場合は Co の 3,414.736 Å の妨害を受ける難点がある。とくに含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱は Co 含量が高いので, その場合は 3,050.82 Å を分析線とした。Mo は普通 3,170.35 Å または 3,132.59 Å が分析線として用いられるが, いずれも, 3,170.35 Å または 3,132.51 Å の Fe の妨害線があり, Fe を主成分とする黄鉄鉱の分析には適していない。また, 3,132.59 Å の Mo の線はさらに同一波長の V の妨害線もあるので, V を高濃度で含有する塩基性岩石の分析には採用できない。そこで, 比較的弱い線ではあるが, 表に示してあるように, 3,158.17 Å を主として分析線とした。その他の元素については, 一般によく用いられている分析線を低濃度範囲の分析線に採用した。

定量に必要な検量線は, マトリックス効果を考慮して, 硫化鉱物に対しては黄鉄鉱を, 珪酸塩に対しては SiO₂ をベースとした標準物質を用いて作製した。黄鉄

第 II-1 表 元素の分析線とその感度
 Analytical lines of elements and their sensitivities.

Element	Analytical line Å	Sensitivity ppm	Element	Analytical line Å	Sensitivity ppm
Ag	3,382.89	0.5	Mn	2,801.06	1
As	2,349.84	100		2,939.30	5
	2,780.20	200		2,799.84	100
B	2,496.78	5	Mo	3,158.17	10
Ba	4,554.04	50		3,085.62	300
	2,304.24	1,000	Ni	3,414.76	1
Bi	3,067.72	3		3,050.82	5
	2,897.98	50		3,037.93	20
Cd	3,261.06	3	Pb	2,833.07	5
Co	3,453.50	1		2,577.28	10
	3,395.38	50	Sb	2,311.47	80
	3,333.39	1,000		2,598.06	200
Cr	3,014.92	5	Sn	3,034.12	3
	3,013.71	30		3,330.59	30
Cu	3,273.96	0.5	Tl	2,767.87	2
	2,824.37	50	V	3,202.38	10
	3,036.10	300		3,183.41	1
Ga	2,943.64	2	Zn	3,345.02	80
	2,944.18	10		3,345.57	300
Ge	2,651.18	1		3,345.93	500
	2,651.58	50			
Mg	2,779.83	1			
	2,782.97	10			

第 II-2 表 分光分析結果と原子吸光法および比色法による結果との対比
Comparative table of analytical results by different analytical methods.

A: 分光分析法, B: 原子吸光法, C: 比色法, D: 差異

A: Optical emission spectrometry B: Atomic absorption spectrophotometry
C: Colorimetry D: Difference

Sample	Co (ppm)				Ni (ppm)			
	A	B	C	D (%)	A	B	C	D (%)
Okuki 1404	2,500	2,050		+22	100	116		-14
Okuki 1918	700	680		+ 3	50	56		-11
Okuki 2001	100	85		+18	50	63		-21
Kune 13	2,000		1,600	+25	20		32	-38
Kune 18	150		200	-25	25		27	- 8
Kune 20	3,000		2,520	+19	35		30	+17
Oi 9	200		250	-20	—		2	
Oi 16	300		280	+ 7	35		40	-13

鉍ベースの標準物質は市販されていないので、前もって分光分析法により微量元素含量が極めて低いことを確かめてある黄鉄鉍を用意し、それに分析元素の一定量を添加する(溶液を浸み込ませ乾燥する)方法で合成した。SiO₂ ベースの標準物質は市販の合成物質 (Spex 社製 Si-Standards) および W-1, G-1, その他の標準岩石を使用した。

黄鉄鉍試料の分析に際しては、黄鉄鉍自身の Fe を内部標準元素として用いた。その他の試料については、定法にしたがい、揮発性の低い元素の分析には Pd を、揮発性元素に対しては In を一定量添加して内部標準元素とした。黄鉄鉍とくに関連の深い Co と Ni については、通常の比色法および原子吸光法で一部を分析し、分光分析法をチェックした。それらの結果の対比表を第 II-2 表に示した。ほぼ 25% の差異の範囲内で一致している。

この差異は通常の分析技術の見地からすればかなり大きく、それは半定量分析の範疇に属する。しかし、分光分析法が他の分析法に比較して、かなり迅速に多数の元素を分析できるという極めて有利な特性を持っていること、および前述した分析試料の純度を考慮するとき、このような分析条件から得られたデータを用いて統計的処理を行い、地球化学的解析を行うことは十分に意味を持つものと考えられる。

III. 各鉍床における微量成分

西南日本外帯に位置する三波川変成帯には、典型的な多数の層状含銅硫化鉄鉍鉍床が存在しており、それらは巨視的には、ほぼ同一層準に見いだされ、ほぼ同じ時期に類似の成因で生成したものと考えられている(例えば今井, 1959)。いずれの鉍床にも共通していることは、地

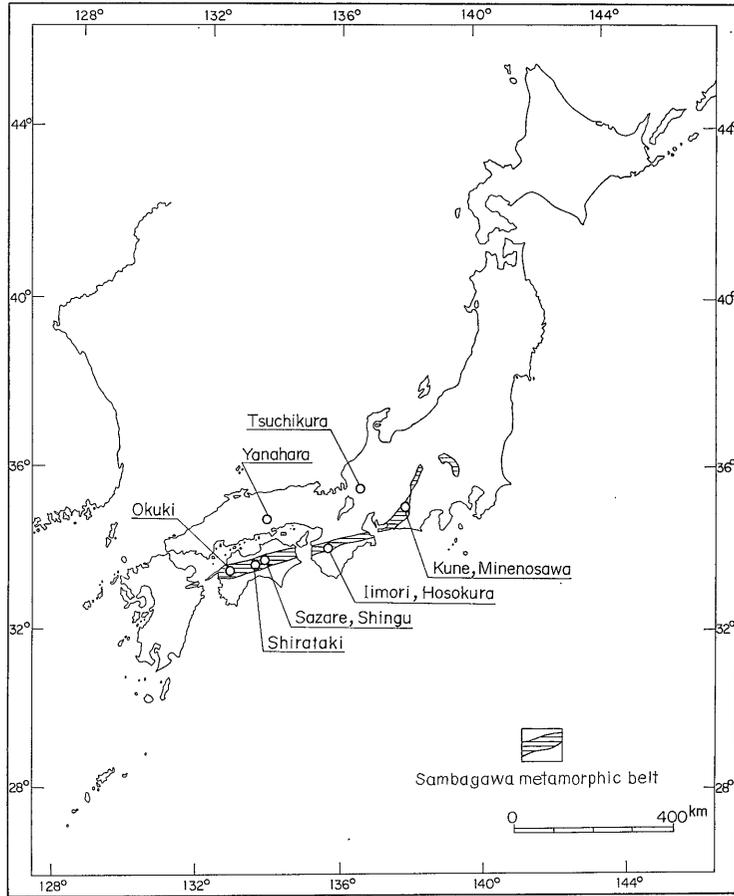
層とほぼ調和的に層状に胚胎し、緑色岩または緑色片岩と密接な関係を示し、鉍石は少量の黄銅鉍を含む黄鉄鉍を主体としていることである。

本章においては、この三波川変成帯中の数多くの鉍床から、天竜川流域の鉍床群、飯盛鉍床とその周辺の鉍床、大久喜鉍床、新宮鉍床、佐々連鉍床、白滝鉍床を研究対象として選び、さらに、日本中央部内側の古期岩類中の土倉鉍床および柵原鉍床を、変成度との関連において比較上取り上げ、各鉍床における微量成分の地球化学的検討の結果を詳述する。これらの鉍床の位置および三波川変成帯の分布位置を第 III-1 図に示した。

III.1 天竜川流域の鉍床群

天竜川流域に露出している三波川結晶片岩帯には大小多数の層状含銅硫化鉄鉍鉍床が存在している。それらは緑色片岩層と密接な関係を持ち、緑色片岩の優勢な特定の層準に限って見いだされている。竹田 (1962) が指摘しているように、大規模な小数の鉍床を胚胎する層準と小規模な多数の鉍床を胚胎する層準とがあり、それらは黒色片岩層を挟んで交互に繰り返して現われる。このような鉍床の存在様式は、火成活動の規模とそのサイクルに関連し、この種の鉍床の同生成因説に有利な証拠と考えられている。しかし、後生成因説でも、それらは鉍液の選択的進入と鉍化作用に伴う緑泥石化作用として説明可能である。

もし、これらの鉍床を各層準ごとに分類し、それぞれの層準で鉍石鉍物中の微量元素にある種の特徴が認められるとすれば、それは同生成因説に有利な証拠となるであろう。もし、層準とは無関係に、例えば鉍脈鉍床などで知られているようなある種の微量元素の累帯分布などの特徴が認められるとすれば、それは後生成因説に有利



第 III-1 図 鉍床および三波川変成帯分布位置図

Location map of the studied deposits and the Sambagawa metamorphic belt.

な証拠となるであろう。このように、この地域の鉍床群に対する地球化学的な検討はこの種の鉍床の成因論争に直接かかわり合うデータを提出する可能性をもつと考えられる。

III. 1.1 地質・鉍床の概略

中央構造線で領家変成帯と、また、赤石裂線で中生代累層と境し、くさび状を呈する天竜川流域の三波川結晶片岩帯の地質・鉍床に関しては、それぞれの成因的立場からいくつかの調査報告がなされている (堀越, 1938; 堀越・片野, 1940; 神山, 1959; 竹田, 1959, 1962)。

この地域は下部から船代層、峯の沢層 (または名合層)、瀬尻層 (または大輪層)、大井層 (または鮎釣層)、久根層、上野層、地八層 (または小和屋層) が累積し、これらは見掛上単斜構造 (走向 N40-60°E, 傾斜 30-50°N) を示している (NAKAYAMA, 1954; 神山, 1959; ITOH, 1971 a)。

船代層の下部は衝上断層の赤石裂線によって中生代累層に覆われており、下限は不明である。知られている層厚は 1 km 以上で、主として泥質岩を原岩とする黒色片岩である。この地層には鉍化作用は全く認められていない。位置的には、この地域の三波川変成帯の東端に露出している。

峯の沢層は塩基性凝灰岩および熔岩を原岩とする緑色片岩が主体をなし、黒色片岩の薄層を挟んでいる。層厚は 200 m から 1 km までの範囲で変化する。緑色片岩は粗粒の変輝緑岩または変斑糜岩の岩相を呈する部分も存在する。この地層には峯の沢鉍床、大萩鉍床および名合鉍床が胚胎しており、古くから稼行されていた。

瀬尻層は層厚約 200 m から 800 m の黒色片岩層で、鉍化作用は全く認められていない。

大井層は緑色片岩と黒色片岩の比較的厚い互層で、その層厚は約 400 m から 1.5 km である。この地層の緑

色片岩の一部も、峯の沢層の場合と同様に、変輝緑岩または変斑輝岩に岩相が変化する。大井層には多数の小鉱体、例えば大井鉱床、鮎釣鉱床、金山沢鉱床、大庭鉱床など、の存在が知られており、小規模稼行の対象となることがある。

久根層は主として黒色片岩からなり、変斜長石珩岩を伴っている(堀越, 1938; 神山, 1959)。この変斜長石珩岩は久根鉱床の母岩となっており、この地域の他の鉱床の母岩とは異質な岩石であると考えられてきた。しかし、最近論者(1971a)はこの岩石の化学組成および微量元素含量を明らかにし、他の鉱床母岩の緑色片岩とそれほど著しい差異はないことを示した。久根層の層厚は約1kmと見積られている。

上野層は主として絹雲母片岩と黒色片岩の互層からなり、その最下部に厚さ数mの砂岩片岩を伴っている。この地層の層厚は約350mと見積られ、鉱床の存在は認められていない。

地八層はこの地域の三波川結晶片岩帯の最上部に当たり、緑色片岩と黒色片岩の互層である。その最下部には石英片岩および鍵層として使える晶質石灰岩層を伴っている。この地層の上部の一部に曹長石点紋片岩が形成している。いくつかの小規模な鉱床の露頭が知られているが、稼行の対象となったことはない。層厚は約300mから700mと見積られている。

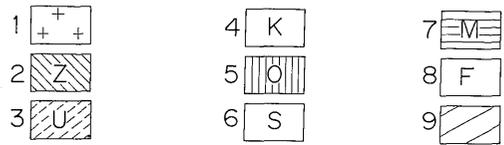
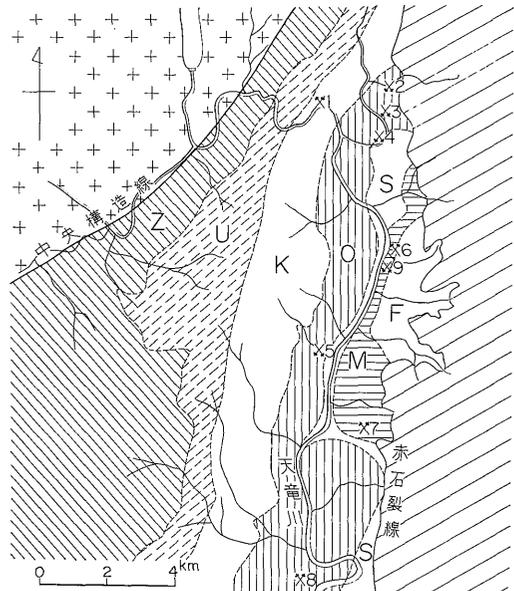
これらのこの地域の地質図と鉱床の位置は第III-2図に示してある。

上述したように、この地域で稼行の対象となった鉱床は、峯の沢層、大井層、久根層に限って見いだされており、これらの鉱床は地層ごとにそれぞれ次のような特徴が認められている(ITO, 1971a; 竹田, 1962)。

1) 峯の沢層中の鉱床は主として縞状鉱からなり、鉱石は黄鉄鉱、黄銅鉱、磁鉄鉱を主とし、少量の閃亜鉛鉱を含む。他の地層中の鉱床と比較して、磁鉄鉱を大量に伴うことが特徴である。

2) 大井層中の鉱床は数枚の薄い鉱層からなり、すべて小規模な鉱床であるが、多数存在する。主な鉱石鉱物は黄鉄鉱、黄銅鉱、閃亜鉛鉱で、少量の磁硫鉄鉱を伴っている。これらの鉱石鉱物の量比は著しく変動する。

3) 久根層中に胚胎する唯一の稼行された鉱床である久根本山鉱床は緻密塊状鉱を主とし、縞状鉱の量は少ない。鉱石鉱物は黄鉄鉱、黄銅鉱、磁硫鉄鉱、磁鉄鉱で、他の地層中の鉱床と比較して磁硫鉄鉱の量が多いことが特徴的である。久根本山鉱床は、鉱体の上下盤の約1mが緑泥石片岩であることも、この地域では類を見ない特徴である。



1: 片麻岩質岩石および花崗岩類, 2: 地八層, 3: 上野層, 4: 久根層, 5: 大井層, 6: 瀬尻層, 7: 峯の沢層, 8: 船代層, 9: 中生代累層
 鉱床: 1. 久根本山, 2. 金山沢, 3. 鮎釣, 4. 大井, 5. 大庭, 6. 名合, 7. 峯の沢, 8. 大沢, 9. 大萩

1: Gneissose rocks and granites 2: Zihati formation
 3: Ueno formation 4: Kune formation 5: Oi formation
 6: Sejiri formation 7: Minenosawa formation 8: Funayori formation 9: Mesozoic strata.

Deposits: 1. Kunehonzan 2. Kanayamasawa 3. Ayuzuri
 4. Oi 5. Oniwa 6. Nako 7. Minenosawa 8. Osawa
 9. Ohagi

第III-2図 天竜川流域の三波川結晶片岩帯の地質図および鉱床位置図

Geological map of the Sambagawa crystalline schist region and locations of cupriferous iron sulfide deposits in the Tenryu River Basin.

III.1.2 鉱石鉱物中の微量元素

天竜川流域の鉱床から分離した黄鉄鉱72試料, 黄銅鉱16試料, 磁硫鉄鉱5試料, 磁鉄鉱10試料, 閃亜鉛鉱5試料の分析結果を第III-1表に、採取試料の位置および鉱石の種類などを第III-2表にそれぞれ示した。これらのデータを各鉱物ごとに頻度分布図としてまとめたのが第III-3図である。この頻度分布図の横軸はCo/Niの場合を除きppmの対数値を用いている。その理由としては、分光分析法における検量線は対数目盛が用いられているので、それによって定量された各元素の分析結果は本

第 III-1 表 天竜川流域鉄床群の鉄石鉱物中の微量元素 (Zn, Cu を除き, 単位 ppm)

Minor elements in ore minerals from the Tenryu River Basin (in ppm, except Zn and Cu).

Spl. No.	Co	Ni	Ag	Zn(%)	Cu(%)	Pb	Mo	Mn	Bi	As	Co/Ni
Pyrite											
Kunehonsan deposit											
K- 2	1,300	60	—	0.01	0.5	15	80	5	—	—	23
K- 3	1,300	45	10	0.015	3.0	45	45	7	15	100	30
K- 4	1,000	100	—	0.01	0.2	30	65	7	—	—	10
K- 5	800	50	—	0.015	0.65	45	70	4	—	—	16
K- 6	2,000	50	5	0.015	0.4	35	40	5	—	—	40
K- 8	2,500	60	50	0.16	5.0	150	55	25	20	100	42
K- 9	2,000	45	100	0.4	8.0	150	100	250	35	250	44
K-10	400	20	—	0.03	0.01	85	10	15	—	200	20
K-11	2,500	140	70	0.3	4.0	150	100	20	5	100	18
K-13	2,000	40	40	0.2	5.0	70	55	8	10	500	50
K-14	2,000	40	20	0.07	4.0	200	100	6	30	250	50
K-15	800	45	10	0.02	1.2	130	35	8	8	200	18
K-16	700	40	20	0.07	3.5	35	60	20	5	200	18
K-17	600	30	50	0.4	4.5	150	60	20	—	200	20
K-18	450	40	10	0.2	1.5	120	40	5	—	200	11
K-20	2,500	35	30	0.06	4.5	45	50	6	—	200	71
K-22	1,700	130	20	0.02	0.8	70	50	15	25	300	13
Py-Conc.	1,000	65	4	0.1	0.01	40	50		—	400	15
Oi deposit											
O- 1	200	100	7	0.05	0.1	60	45	8	15	300	2
O- 3-2	300	35	20	0.45	0.6	300	100	8	25	150	9
O- 4	75	100	3	1.0	0.07	60	50	10	8	150	0.8
O- 5	200	40	40	1.0	0.25	1,000	70	10	25	150	5
O- 6	300	50	1	0.02	0.02	50	25	7	15	250	6
O- 7	300	100	—	0.01	0.08	40	35	10	15	150	3
O- 8	700	60	35	5.0	3.0	150	70	40	30	100	12
O- 9	200	10	300	0.25	n	20	80	60	55	100	20
O-10-2	550	450	60	1.5	7.0	200	40	50	60	200	1
O-10-3	600	70	10	0.8	2.0	150	40	80	30	150	9
O-11	700	30	8	0.04	2.0	80	60	10	15	100	23
O-12	550	20	10	0.06	0.02	20	—	15	20	—	28
O-13	550	30	50	0.15	0.05	30	40	15	10	100	18
O-16	300	40	80	0.1	0.1	70	70	10	4	—	8
O-18	250	40	10	0.5	0.2	200	70	10	20	—	6
O-21	650	25	20	0.5	2.0	150	70	15	15	100	26
Karasawa deposit											
KR-2	1,200	45	3	0.35	0.02	80	35	15	—	200	27
KR-6	850	45	10	1.5	0.3	80	40	40	—	150	18
Nako deposit											
N- 1	3,000	40	30	0.03	5.0	100	55	20	20	100	75
N- 7	1,500	130	20	0.02	4.5	100	70	20	6	150	12
N- 9	1,700	120	40	0.05	7.0	100	50	50	7	200	14

第 III-1 表 (つづき)

Spl. No.	Co	Ni	Ag	Zn(%)	Cu(%)	Pb	Mo	Mn	Bi	As	Co/Ni
N-10	2,400	20	25	0.01	7.0	50	80	10	15	150	12
N-11	2,000	55	10	0.3	3.5	70	75	10	6	150	36
N-14	2,000	60	8	0.25	2.0	80	60	20	8	100	33
N-15	2,400	100	10	0.5	3.5	100	50	20	7	150	24
N-16	2,500	100	8	0.3	2.5	100	60	10	8	200	25
N-17	1,700	80	15	0.4	2.5	200	45	20	15	200	21
N-18	2,500	50	10	0.4	2.0	60	40	20	8	300	50
N-20	2,800	85	30	0.4	5.0	100	35	40	7	200	33
N-24	4,000	60	20	0.01	5.0	80	100	70	7	100	67
N-25	2,000	55	15	0.01	2.0	80	70	20	20	150	36
N-26	1,800	50	40	0.5	8.0	150	65	200	7	100	36
N-27	2,500	80	40	0.6	5.0	100	60	40	15	150	31
N-28	2,500	85	25	0.1	3.0	50	45	20	8	100	29
N-29	3,500	170	15	0.4	2.0	100	60	30	15	150	21
N-31	2,000	25	25	0.03	3.0	250	50	40	8	200	80
N-32	2,500	100	40	0.15	6.0	100	65	20	6	—	25
N-33	2,800	80	15	0.07	4.0	100	100	20	7	—	35
Ohagi deposit											
OH- 7	1,500	30	10	0.4	2.0	200	60	20	—	—	50
OH- 9	1,100	35	—	0.02	0.03	50	30	7	—	—	31
OH-13	1,800	150	10	0.1	2.0	100	70	15	4	100	12
OH-15	1,200	60	15	0.04	0.5	100	70	8	6	—	20
OH-19	4,500	120	2	0.03	1.5	50	40	25	7	—	38
OH-21	2,500	75	6	0.6	0.1	100	45	15	4	150	33
Minenosawa (Okushiro) deposit											
OK- 1	350	40	5	0.1	0.002	30	—	4	—	—	9
Osawa deposit											
OS- 1	150	150	30	0.01	0.06	200	20	100	15	650	1
OS- 2	180	10	5	0.7	0.02	100	50	10	—	—	18
OS- 3	250	25	5	0.7	0.02	50	70	15	—	150	10
OS- 4	60	5	1	0.05	0.04	70	35	300	—	—	12
OS- 5	250	25	60	0.1	1.0	60	60	10	—	300	10
OS- 7	450	20	10	1.0	0.05	100	50	15	5	100	23
OS- 8	150	20	40	0.7	1.0	100	60	7	—	100	8
OS-11	1,000	30	10	0.06	2.0	60	70	50	10	100	33
OS-12	70	55	5	0.07	0.06	100	30	200	—	200	1
Chalcopyrite											
K- 8	800	15	80	0.1	n	150	70	60	25	250	53
K-11	600	50	65	0.55	n	100	40	200	20	400	12
K-13	500	25	50	1.0	n	30	40	15	15	200	20
K-22	100	20	75	0.2	n	10	20	25	15	100	5
Cp-Conc.	650	60	50	0.6	n	50	100		—	200	11
O- 9	—	—	70	1.0	n	50	40	20	10	—	1

第 III-1 表 (つづき)

Spl. No.	Co	Ni	Ag	Zn(%)	Cu(%)	Pb	Mo	Mn	Bi	As	Co/Ni
O-10	25	—	100	0.35	n	20	8	10	—	—	25
O-10-3	700	200	75	6.0	n	250	50	100	50	200	4 (Sn 250)
O-13	200	5	120	n	n	150	55	75	30	100	40
O-15	400	120	70	4.0	8.0	200	100	40	25	100	3
O-21	350	20	80	4.5	n	700	65	60	20	100	18 (Sb 800)
N- 4	200	30	40	0.3	n	80	20	50	5	—	7
N- 6	150	300	80	0.15	n	150	50	70	5	—	0.5 (Sb 2,000)
N-13	700	120	250	0.8	n	100	50	80	40	700	6 (Sb 3,000)
N-31b	150	300	30	0.3	n	100	40	400	20	—	0.5
OS-10	500	100	250	2.0	n	80	150	300	15	100	5
Pyrrhotite											
K- 6	350	45	5	0.02	0.15	45	15	20	—	100	8
K- 8	1,700	100	50	0.5	5.0	300	70	200	10	150	17
K- 9	550	5	30	0.2	n	60	100	35	20	300	11
K-14	300	50	10	0.08	0.15	100	80	10	—	100	6
K-15	500	50	25	0.08	0.n	500	60	55	8	500	10
Magnetite											
K- 2	45	35	3	0.2	0.03	50	35	25	—	—	1
K- 3	100	30	4	0.6	0.07	50	100	70	—	—	3
K- 4	100	20	3	0.25	0.02	50	70	45	—	—	5
K- 5	100	20	2	0.15	0.04	60	100	35	—	—	5
K-10	30	35	1	0.2	0.02	20	25	400	—	—	0.9
Mt-Conc.	150	50	—	0.5	0.008	20	50	—	—	100	3
N- 2	250	100	2	0.04	1.0	80	20	600	20	—	3
N- 5	100	130	3	0.02	0.1	60	15	500	—	—	0.8
N-12	200	65	—	0.25	0.08	150	30	200	30	300	3
N-23	300	500	10	0.08	0.2	100	20	400	20	250	0.6
Sphalerite											
O- 5	100	15	60	n	3.0	700	60	350	15	150	7
O- 9	250	50	300	n	0.n	40	40	40	50	150	5
O-10-3	80	10	60	n	5.0	40	6	60	10	—	8
O-13	300	5	100	n	0.n	50	40	35	20	100	60
O-18	100	5	50	n	0.035	100	30	40	10	100	20

来対数値で比較されるべきであること、および、元素の地球化学的頻度分布パターンは対数正規分布となることが知られていること (AHRENS, 1954) などがあげられる。縦軸は黄鉄鉱のみが % で、他の鉱物では試料数で示してある。

第 III-3 図から明らかなように、Co が濃集する順序は、黄鉄鉱 ≫ 黄銅鉱 ≅ 磁硫鉄鉱 ≫ 磁鉄鉱 ≅ 閃亜鉛鉱であ

る。黄鉄鉱以外の鉱物の分離精度はあまり良くないことから、黄鉄鉱以外の鉱物に Co を検出する場合は混在する黄鉄鉱に由来する Co である可能性が高い。

Ni はこれらの鉱物の中でそれほど明確な差異を示していない。このことは、Co と同様に Ni も化学的には Fe とよく似た性質を持つにもかかわらず、地球化学的には Co と Ni の間に差異があることを暗示するものと

第 III-2 表 天竜川流域鉍床群からの分析試料の採取位置および鉍石の種類
Locality and description of analyzed samples from the Tenryu River Basin

試料番号	採取位置	鉍石の種類	その他
久根本山鉍床			
K-2	下 7 番坑, W 180 (m),	鉍体下盤際,	縞状鉍.
K-3	" , "	K-2 より 15 cm	鉍体内, 緻密塊状鉍.
K-4	" , "	K-3 より 2 m	" , "
K-5	" , "	" 1 m	" , "
K-6	通 洞 坑, E 200,	磁硫鉄鉍 - 黄鉄鉍鉍石.	
K-8	" , E 205,	中段, 鉍体 (1 m) の中央部,	緻密塊状鉍.
K-9	上 4 番坑, W 180,	黒色片岩中の緻密塊状鉍,	断層により移動?
K-10	" , E 15,	中段, 黄鉄鉍斑晶を持つ磁鉄鉍鉍石	
K-11	" , " , "	黒色片岩中の緻密塊状鉍.	
K-13	上 3 番坑, E 45,	中段, 鉍体 (60 cm) の中央部,	緻密塊状鉍.
K-14	上 1 番坑, E 60,	中段, 黄鉄鉍 - 磁硫鉄鉍鉍石,	緻密塊状.
K-15	" , " , "		縞状鉍
K-16	" , " , "	鉍体 (2 m) の中央部,	緻密塊状鉍.
K-17	通 洞 坑, W 30,	" , " (1.5 m)	" , "
K-18	" , K-17 より 10 m 西,		緻密塊状鉍.
K-20	下 1 番坑, W 100,	中段,	" .
K-22	上 1 番坑, E 60,	" ,	" , 黄銅鉍に富む部分.
Py-Conc.		久根鉍山の黄鉄鉍精鉍	
Cp-Conc.		" 黄銅鉍 "	
Mt-Conc.		" 磁鉄鉍 "	
大 井 鉍 床			
O-1	下 60 m 坑, S 120,	鉍体 (3 m) の中央部,	縞状鉍.
O-3-2	" , S 40,	下盤と接する部分,	" .
O-4	" , S 25,		緻密塊状鉍.
O-5	" , S 20,	" ,	黄銅鉍に富む部分.
O-6	下 70 m 坑, N 30,	黄鉄鉍斑晶を持つ縞状鉍.	
O-7	" , N110,		縞状鉍.
O-8	下 15 m 坑, S 50,	緻密塊状鉍, 鉍体の厚さ 20 cm.	
O-9	" , S 55,	中段, " ,	黄銅鉍に富む.
O-10-1	" , S 70,	" ,	" .
O-10-2	" , " , " ,	" ,	黄銅鉍に富む部分.
O-10-3	" , " , " ,	黄銅鉍, ハネコミ.	
O-11	" , S120,	上盤に接する部分,	緻密塊状鉍.
O-12	" , " ,	鉍体 (2 m) の中央部,	" .
O-13	" , " ,	下盤に接する部分,	" .
O-15	下 30 m 坑, S160,	中段,	緻密塊状鉍.
O-16	" , S230,		" .
O-18	" , S205,	鉍体 (2 m) の中央部,	緻密塊状鉍.
O-21	" , S210,	緻密塊状鉍,	黄銅鉍に富む部分.
名 合 鉍 床			
N-1	下 6 番坑, N 840,	15 m 中段,	エビス鍾, 縞状鉍.
N-2	" , " , " ,	" ,	磁鉄鉍に富む部分.
N-4	" , N1230,	カンパキ鍾,	黄銅鉍に富む縞状鉍.

第 III-2 表 (つづき)

試料番号	採取位置	鉱石の種類その他
N-5	下6番坑, N1230,	カンパキ鍾, 磁鉄鉱に富む部分.
N-6	" , " , "	, 黄銅鉱に富む緻密塊状鉱.
N-7	" , " , "	, 縞状鉱.
N-9	" , " , "	, 下盤に接する部分, 縞状鉱.
N-10	下8番坑, N1355,	緻密塊状鉱.
N-11	通洞坑, N 420, 10m 中段,	大黒鍾, 縞状鉱.
N-12	下4番坑, N 380,	エビス鍾の南端, 磁鉄鉱鉱石.
N-13	" , " , "	, 黄銅鉱 - 四面銅鉱 - 石英脈.
N-14	下6番坑, N 440, 27m 中段,	上盤に接する部分, 緻密塊状鉱.
N-15	" , " , "	, 上盤および N-14 より 1m 鉱体内, 緻密塊状鉱.
N-16	" , " , "	, " 2m " , " .
N-17	" , " , "	, " 3m " , " .
N-18	" , " , "	, " 4m " , " .
N-20	" , N 820, 15m 中段,	エビス鍾, 縞状鉱.
N-23	下8番坑, N1360,	下盤に接する部分, 磁鉄鉱 - 黄鉄鉱鉱石.
N-24	" , N1320,	カンパキ鍾, 緻密塊状鉱.
N-25	" , N1300,	大黒鍾の中央, 縞状鉱.
N-26	" , N1285,	カンパキ鍾の南端, 緻密塊状鉱.
N-27	" , N1235,	カンパキ鍾とエビス鍾の間, 緻密塊状鉱.
N-28	" , N1200,	" " , " .
N-29	" , N1160,	エビス鍾の北端, 緻密塊状鉱.
N-31	" , N 950,	エビス鍾の中央部, " .
N-31b	" , " , "	, 黄銅鉱 - 磁鉄鉱鉱石.
N-32	" , N 880,	緻密塊状鉱.
N-33	通洞坑, N 420, 10m 中段,	大黒鍾, 縞状鉱.

大萩 鉱 床

OH-7	上 50m 坑, 上盤側より	8m SW.
OH-9	" , OH-7 より	4m SW.
OH-13	" , OH-9 より	8m SW.
OH-15	" , OH-13 より	10m SW.
OH-19	" , OH-15 より	10m NW および上盤より 1m SE.
OH-21	" , " "	10m SW.

唐 沢 鉱 床

KR-2	通洞坑, 25m 中段,	坑口より 342m S, 緻密塊状鉱.
KR-6	" , 7m 中段,	" 255m S.

大 沢 鉱 床

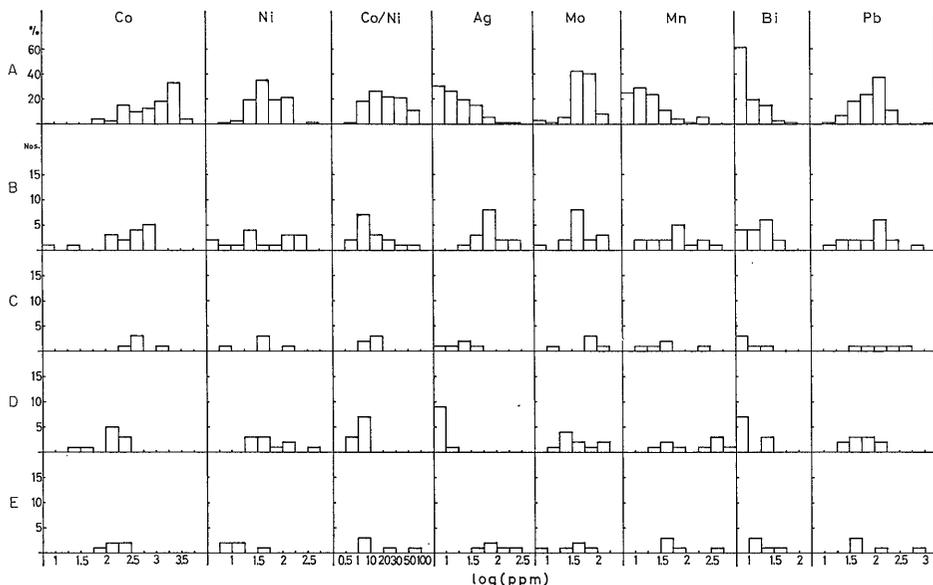
OS-1	通洞坑, 鉱体の南端,	低品位黄鉄鉱 - 磁鉄鉱鉱石, 鉱体の厚さ 10cm.
OS-2	" , OS-1 より	15m N, 緻密塊状鉱.
OS-3	" , " , "	, 鉱体の中央部.
OS-4	" , " , "	, 磁鉄鉱 - 石英, 下盤に接する部分.
OS-5	" , OS-2 より	25m N, 緻密塊状鉱.
OS-7	" , 25m 中段,	OS-5 より 25m 上位, 鉱体 (1.5m) の中央部, 緻密塊状鉱.
OS-8	" , 35m 中段,	OS-7 より 10m 上位, 緻密塊状鉱.
OS-10	" , 鉱体の北端,	黄銅鉱に富む部分, 緻密塊状鉱.

第 III-2 表 (つづき)

試料番号	採取位置	鉱石の種類その他
OS-11	通洞坑, 鉱体の北端, 下盤に接する部分.	
OS-12	" , " ,	磁鉄鉱 - 石英層中の黄鉄鉱脈 (1-3 mm).

峯の沢鉱床 (奥城)

OK-1 210 m 坑, 10 m 中段, N 53 号, 鉱体 (18 m) の中央部, 緻密塊状鉱.



A: 黄鉄鉱 (72 試料), B: 黄銅鉱 (16 試料), C: 磁硫鉄鉱 (5 試料), D: 磁鉄鉱 (10 試料), E: 閃亜鉛鉱 (5 試料)
 A: pyrite (72 samples) B: chalcopyrite (16 samples) C: pyrrhotite (5 samples) D: magnetite (10 samples) E: sphalerite (5 samples)

第 III-3 図 天竜川流域鉱床群の鉱石鉱物中の微量元素頻度分布図
 Frequency distributions of minor elements in different minerals from the deposits in the Tenryu River Basin.

思われる。

Co/Ni 比は Co の鉱物間変動を反映して, より明瞭な形で黄鉄鉱の特徴を出している。黄銅鉱と閃亜鉛鉱の一部が高 Co/Ni 比を示しているのはそれらに混在する黄鉄鉱に起因している。

Ag は Pb および Bi とともに黄銅鉱で特徴的に高い。これらの 3 元素は地球化学的および結晶化学的に密接に関連することがよく知られている。例えば, 方鉛鉱は特徴的に Ag および Bi を含有し (高橋・伊藤, 1961), 方鉛鉱とマチルダイト (AgBiS₂) の固溶体関係は詳細に研究されている (WERNICK, 1960; CRAIG, 1967)。一方, この地域の黄銅鉱にはしばしば Sb 含量の高いものがあり, それらと上記 3 元素の高いものとが一致する場合も

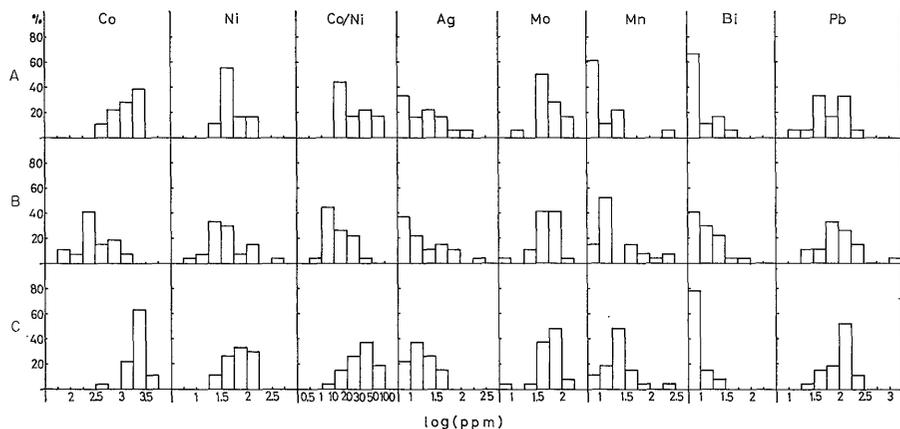
あることから, 黄銅鉱中のこれらの元素の存在は四面銅鉱の混在に起因している可能性も高いと考えられる。

Mn は磁鉄鉱に特徴的に含有されるようであるが, 黄銅鉱中にもかなり高濃度で検出されている。黄鉄鉱の Mn 含量は比較的低い。

Mo は Co と同様に黄鉄鉱中に高含量の頻度が高いが, 各鉱物間の頻度分布上の差異はあまり明瞭でない。

III. 1.3 層準別鉱床における黄鉄鉱の微量元素成分上の特徴

前述したように, 天竜川流域の鉱床は峯の沢層, 大井層, 久根層の各層準に胚胎しており, その層準によって胚胎する鉱床の規模, 構成鉱物の組成などに若干の差異が認められる。そこで, 層準別に鉱床を分類し, それら



A: 久根層中の鉱床 (18 試料), B: 大井層中の鉱床 (27 試料), C: 峯の沢層中の鉱床 (27 試料)
 A: Deposits in Kune formation (18 samples) B: Deposits in Oi formation (27 samples) C: Deposits in Minenosawa formation (27 samples)

第 III-4 図 天竜川流域鉱床群の黄鉄鉱の層準別微量元素頻度分布図

Frequency distributions of minor elements in pyrites from the deposits in different stratigraphic horizons of the Tenryu River Basin.

の黄鉄鉱中の各微量元素含量を頻度分布図として表わしたのが第 III-4 図である。

第 III-4 図から、黄鉄鉱中の微量元素のなかで、Co, Ni および Co/Ni に、この 3 層準間で有意の差が認められる。まず、Co においては、大井層中の鉱床が他の 2 層準と比較して明らかに低 Co 含量の黄鉄鉱の頻度が高く、その濃度分布範囲はかなり大きい。それに対して、久根層と峯の沢層との間での差異は比較的小さいが、峯の沢層準の鉱床で Co 濃度がかなりの均質性を示すことは特徴的である。

Ni は Co ほど大きな差異を現わさないが、頻度分布上のピークの位置は大井層、久根層、峯の沢層の順に高濃度側へずれていくことがわかる。この傾向は Co/Ni 比においても明らかに認められる。Co/Ni 比ではとくに、Co, Ni の場合よりも、久根層と峯の沢層との間の差異が大ききようである。

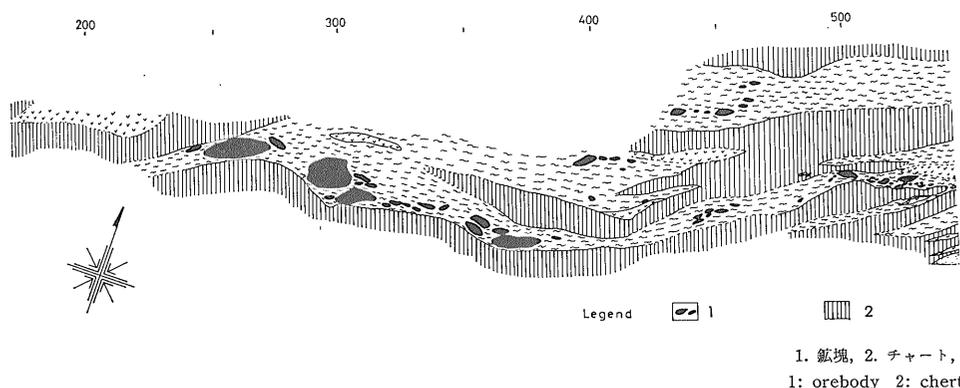
その他の元素の中では Mn の頻度分布のピークの位置が、久根-大井-峯の沢層の順に高濃度側へずれていくのが注目される。峯の沢層準の鉱床は特に多量の磁鉄鉱を含むことで特徴的であり、また、磁鉄鉱は他の共生鉱物に比べて高濃度の Mn を含むことはすでに述べた。したがって、峯の沢層準の鉱床の黄鉄鉱にとくに Mn 含量が高いのは混在している磁鉄鉱に由来する可能性が高い。Ag, Mo, Bi, Pb には、頻度分布上あまり明瞭な差異は現われない。これらの元素の検出は、Mn の場合と同様に、黄鉄鉱試料に混在する各種の鉱物 (黄銅鉱、磁鉄鉱、四面銅鉱、斑銅鉱、閃亜鉛鉱など) に関連する部

分が大きいと考えられる。

以上述べてきたように、層準上、久根層と峯の沢層の中間に位置する大井層中の鉱床は明らかに低 Co 含量および低 Co/Ni 比の黄鉄鉱を高頻度を持つことで他の層準の鉱床と区別される。また、久根層と峯の沢層中の鉱床の間でも、Co および Co/Ni 比の頻度分布パターンは異なっている。これらの事実は、各地層が累積してから後の鉱化作用による鉱液の層間進入または交代沈積で現在の鉱床群が形成したとする仮説 (後生説) では、母岩の微量元素含量にそれほどの差異が認められない (ITO, 1971) ので説明困難である。一方、各鉱床は各地層に挟在する緑色岩 (塩基性凝灰岩または塩基性噴出岩を原岩とする緑色片岩) に密接に関連し、それらとほぼ同時期に海底に沈積したとする仮説 (同生説) に従って、層準の異なる鉱床は、それぞれの時期に、Co 濃度および Co/Ni 比が若干異なる鉱液からもたらされたものであるとすれば、上記の事実の解釈は容易である。

III.2 土倉鉱床

土倉鉱床は滋賀県の北部、福井県との県境に近く位置しており三波川結晶片岩帯に多数存在する典型的な層状含銅硫化鉄鉱床とは鉱床の形体がかなり異なっている (畠中, 1965)。しかし、鉱石の類似性から考えて、典型的な層状含銅硫化鉄鉱床と土倉鉱床とはともに同じような機構で形成され、ただ、形成後に受けた変形や変成の程度あるいは様式が違っただけの差による可能性が充分ある (畠中, 1965; 伊藤・兼平, 1967)。ここでは、土倉鉱床を非変成ないし弱変成の層状含銅硫化鉄鉱床



第 III-5 図 土倉鉱床東部
Geological plan on the upper 2nd adit

の一例として取り上げた。

III. 2. 1 地質・鉱床の概略

この地域は主としてチャート、粘板岩、砂岩、緑色岩からなる古生層が分布している。数枚の薄い石灰岩も挟在する。緑色岩の大部分は変質玄武岩であるが、一部は玄武岩質凝灰岩である。変質玄武岩は堆積岩中にはほぼ整合的に存在する。土倉鉱床の北北西 10 数 km の日野川上流地域で、石灰岩中にフズリナが見いだされ、中部石炭紀ないし下部二畳紀に同定されている(磯見, 1955)。

地層の一般的走向は、この地域の東部で $N70^{\circ}E-N50^{\circ}E$ であるが、西部で $E-W$ 、さらに西部では $N60^{\circ}W$ となる。地層は南または北に高角度で傾斜している。畠中(1965)は詳細な地質調査を行って、背斜構造と向斜構造が繰り返していることを明らかにしている。

この地域の岩石は、全般的に剪断作用を受けており、粘板岩と砂岩が互層しているところでは、砂岩がレンズ状に破碎されて粘板岩中に取り込まれていることが多い。剪断作用をとくに激しく受けた、いわゆる shear zone が多数認められる。shear zone は地層の一般的走行とほぼ平行な場合が多く、その幅は 2-3m のものから数 10m に及ぶものまでである。土倉鉱床はこの種の shear zone の中に存在する。

土倉鉱床は東部鉱体と西部鉱体の 2 つに別けられる。東部鉱体の存在する shear zone は、一般走向 $N65^{\circ}E$ 、南に約 75° 傾斜している。西部鉱体を胚胎する shear zone の一般走向はほぼ $E-W$ で、北に約 80° 傾斜している。この両 shear zone とともに、それぞれ地層とほぼ平行に発達しているが、その層準は若干食い違っているようである。

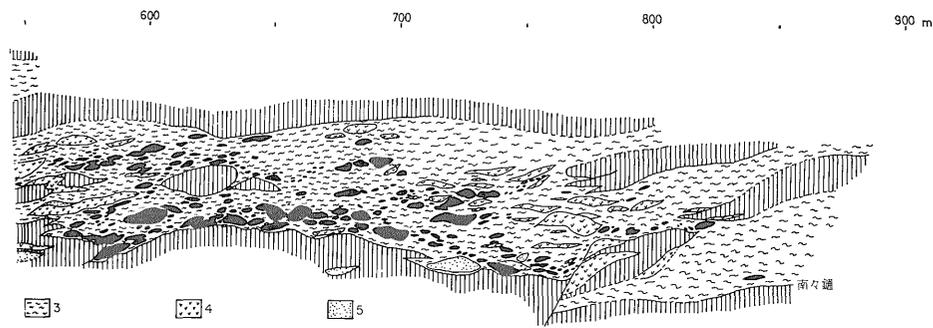
東部鉱体の存在する shear zone は走向方向に約 2 km

続いており、その厚さは最大 70m に達する。鉱床は大小多数の鉱塊からなり、単位鉱塊の規模は最大約 3 万 t で 2,000-3,000 t 程度のものが最も多い。単位鉱塊の形はレンズ状ないし芋状である。これら多数の鉱塊は 4 群に分けられ、北錘、本錘、南錘、南々錘とよばれている。各錘は zone をなし、それらの zone は北錘から南々錘へ順次南東方向にずれており、一見雁行状に配列している(第 III-5 図参照)。各鉱塊群はそれぞれ東へ $30-50^{\circ}$ の落しをもっている。

西部鉱体の胚胎する shear zone は走向方向に 1 km 以上続いており、そのうち鉱体が存在するのは約 600m の間である。鉱体が存在する部分の shear zone の厚さは最大約 30m である。東部鉱体と同様に、多数の鉱塊からなり、鉱塊群は全体として西へ急角度で落している。単位鉱塊の形、大きさともに東部鉱体の場合と類似している。西部鉱体は一般に Cu に関して東部鉱体より低品位である。

鉱石は一般に緻密塊状で、主として黄鉄鉱と黄銅鉱からなり、少量の閃亜鉛鉱および斑銅鉱を伴っている。脈石鉱物は主に石英で、方解石、緑泥石、白雲母を伴う場合もある。脈石鉱物の量は一般にきわめて少ないが、とくに西部鉱体には脈石鉱物の多い珪質な鉱石もある。

鉱石鉱物は一般にきわめて細粒であり、滝本・土井(1954)の本鉱山浮選鉱石の顕微鏡分析によれば、800 ヶッシュの大きさに粉碎されてようやく単体粒子のみになる。顕微鏡的なコロフォラム構造が認められることもある。珪質な鉱石ではその鉱石鉱物は比較的粗粒である。鉱床の一部には角礫状構造をもった鉱石もある。緑色岩、チャート、砂岩、粘板岩のような母岩を構成する岩石と同種の岩石が鉱石中に大小の角礫をなして含まれていることもある。鉱塊のへりに薄い赤色チャートを伴う



3. 粘板岩, 4. 緑色岩, 5. 砂岩
3: slate 4: green rock 5: sandstone

鉱体上二坑レベル鉱床図
of the east orebody, Tsuchikura mine.

こともある。

鉱床の存在する shear zone 中の岩石は著しく剪断された黒色粘板岩, 砂岩, チャート, 緑色岩などである。shear zone 中の砂岩, チャート, 緑色岩は走向方向にも, 傾斜方向にもあまり連続しない。つまり, これらの岩石は大小のレンズ状岩体となって黒色粘板岩中に存在しており, それは大小のレンズ状鉱塊が shear zone 中に存在する状態に似ている。なお, 一つのレンズ状岩体の一部が硫化鉱物の鉱石からなり, 一部が砂岩からなる場合もある。shear zone の上下盤はともにチャートであることが多い。

III. 2.2 試料の採取位置および分析結果

前述のように, 鉱床は shear zone 中の大小多数のレンズ状または芽状の鉱塊からなっており, 各鉱塊相互の関係を見いだすことはきわめて困難である。そこで, 一つの鉱塊を単位とし, その中で微量元素の分布をみるために, いくつかの鉱塊について系統的な試料採取を行った。各鉱塊の試料採取位置を第 III-6 図に示した。この図の a, b, c 図は東部鉱体の鉱塊で, a, b 図は鉱塊垂直断面の短軸方向の一連のサンプリング, c 図は鉱塊水平断面の全般的なサンプリングを示している。d, e 図は西部鉱体の鉱塊である。そのうち, d 図は脈石鉱物の多い珪質鉱と緻密高品位鉱とが層状になっている鉱塊で, その短軸方向の一連のサンプリングを示し, e 図は一見一つの鉱塊と思われた鉱塊群についてのサンプリングの位置を示してある。これらの採取試料は, d 図のものを除いて, すべて緻密で塊状の硫化鉄である。

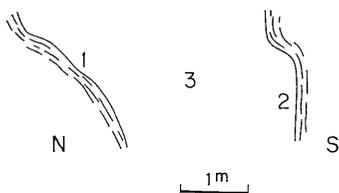
分析結果を第 III-3 表に示した。Co と Ni については, 黄鉄鉱とくに関係した元素であり, また鉱塊ごとに興味ある挙動を示したので, 各鉱塊ごとに分割して第 III-6 図の中にも示してある。

Co は 1,000-2,000 ppm と 300 ppm 前後とに集中し, 各鉱塊ごとに著しい差異が認められるが, 1 単位鉱塊内ではかなり良好な均一性を示している。第 III-6 図 e の一見一つの鉱塊に亀裂が生じて, 間隙を母岩の軟弱な黒色粘板岩が埋めたような形をしているものでも, 個々の鉱塊で Co 含量を異にしている。また, 同図 c の鉱塊は 300 ppm 前後の Co 含量を示すが, この鉱塊のすぐ近くに位置する小レンズ状鉱塊 (試料番号 No. 61) では Co 含量が 1,400 ppm である。このように, 黄鉄鉱中の Co 量に基づいて, 土倉鉱床を構成している大小様々な単位鉱塊を 2 つのグループに分けることができる。しかし, グループ間の鉱床内の位置に規則性を見いだすことはできない。

Ni は Co ほど単位鉱塊内での均一性は示さない。第 III-6 図の c の鉱塊では, 幾分不明瞭ではあるが, Ni に関しての累帯分布が認められ, 芽状に伸びた両先端部および南側周縁部は北側の周縁部に比べて明らかに Ni 含量が高い。また, 同図の d の鉱塊においては, Ni に関して 2 つのグループに分かれ, それらはそれぞれ鉱染状鉄 (高 Ni), 塊状鉄 (低 Ni) に対応している。土倉鉱床の場合, Ni 含量の高い黄鉄鉱は一般に Cr 含量も高く, Ni と Cr の間の相関係数は 0.83 であった。一方, 土倉鉱床母岩の一つである緑色岩は Cr 400-4,000 ppm, Ni 100-300 ppm の範囲で, Co は 20-100 ppm にすぎなかった。これらのデータを考慮するとき, 高 Ni 含量の黄鉄鉱の Ni の一部は混在する緑色岩に起因する可能性が大きい。

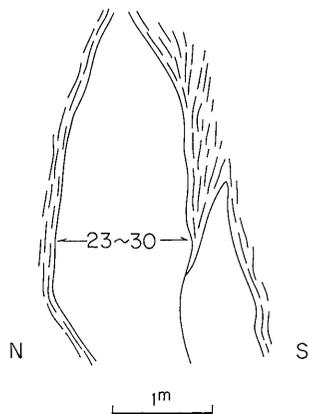
Co, Ni 以外の検出元素中には, Co ほどの単位鉱塊内の均一性を示すものはなかったが, 比較的それに近いものとして Ag を挙げるができる。Ag は, 第 III-6 図 b の鉱塊を除けば, Co 含量の低いグループに属する

Q. 南鍾通洞坑 740^m 切上引立



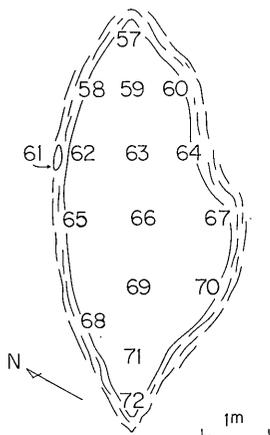
試料番号	(ppm)		
	Co	Ni	Co/Ni
1	1100	60	18
2	1000	50	20
3	1000	100	10

b. 本鍾上 2 番坑 600^m 中段引立

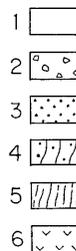


試料番号	(ppm)		
	Co	Ni	Co/Ni
23	1500	60	25
24	2000	55	36
25	1500	70	21
26	1200	35	34
27	2000	50	40
28	1000	45	22
29	1100	30	37
30	1100	30	37

C. 南鍾通洞坑 770^m 中段天盤



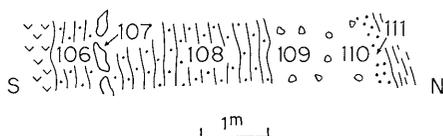
試料番号	(ppm)		
	Co	Ni	Co/Ni
57	250	160	2
58	300	20	15
59	300	20	15
60	250	55	5
61	1500	120	13
62	200	25	8
63	250	15	16
64	250	120	2
65	300	20	15
66	300	75	4
67	300	200	2
68	250	50	5
69	200	50	4
70	250	100	3
71	350	250	1
72	300	250	1



1. 塊状硫化鉄, 2. 含角礫硫化鉄, 3. 鉄染砂岩, 4. 鉄染緑色岩, 5. 黑色粘板岩, 6. 緑色岩
 1. massive orebody 2. orebody with silicate breccia 3. sandstone with disseminated pyrite 4. green rock with disseminated pyrite 5. black slate 6. green rock

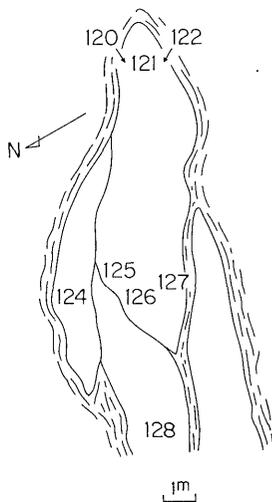
第 III-6 図 土倉鉄床の分析試料の採取位置図およびその Co, Ni 含量
 Locality of analyzed samples from the Tsuchikura mine and Co and Ni contents in pyrites.

d. 西部上1番坑300^m中段引立



試料番号	(ppm)		
	Co	Ni	Co/Ni
106	350	120	3
107	500	40	13
108	350	150	2
109	300	40	8
110	350	25	14
111	250	120	2

e. 西部上2番坑260-250^m中段天盤



試料番号	(ppm)		
	Co	Ni	Co/Ni
120	1300	60	22
121	1000	60	17
122	1000	55	18
124	300	30	10
125	1100	50	22
126	1200	40	30
127	1000	60	17
128	300	200	2

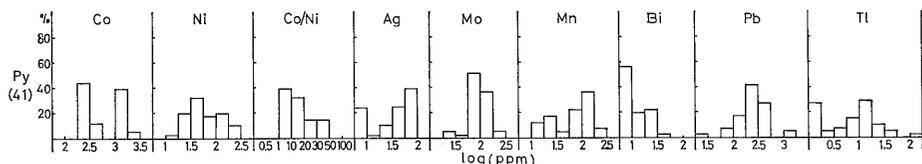
第 III-6 図

試料に比較的高含量であり、Co 含量の高いグループは著しく低い値を示す。b 鉱塊では、Co 含量が高いグループであるにもかかわらず、例外的に Ag の含量が高い

のであるが、この鉱塊は、他の鉱塊と違って Cu と Zn の品位が大変高く、Mo、Bi の含量もかなり高い値を示している。

第 III-3 表 土倉鉱床産黄鉄鉱の微量成分 (Cu を除き, 単位 ppm)
 Minor elements in pyrites from the Tsuchikura mine (in ppm, except Cu)

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu (%)	Pb	Zn	Ag	Mo	Mn	Bi	Tl	Cr	V	As
1	1,100	60	18	4	100	600	7	70	25	15	—	—	—	—
2	1,000	50	20	4	70	150	8	75	15	10	—	—	8	200
3	1,000	100	10	4	80	250	5	70	15	5	—	10	5	150
23	1,500	60	25	7	200	600	70	150	100	15	10	20	8	300
24	2,000	55	36	10	200	3,000	70	150	100	30	10	8	20	200
25	1,500	70	21	11	200	4,000	50	100	100	30	25	3	10	300
26	1,200	35	34	10	100	3,000	50	100	100	20	4	3	20	150
27	2,000	50	40	17	250	1,500	75	120	100	35	8	5	25	200
28	1,000	45	22	10	200	7,000	30	120	100	20	8	5	40	200
29	1,100	30	37	17	100	2,500	55	110	80	25	10	—	20	200
30	1,100	30	37	15	200	1.5%	70	120	100	20	15	—	30	150
57	250	160	2	2	250	500	70	75	100	3	5	50	—	200
58	300	20	15	3	200	400	50	60	10	3	5	—	—	200
59	300	20	15	4	350	600	70	100	20	7	10	—	—	300
60	250	55	5	2	300	400	60	80	60	—	—	20	5	300
61	1,500	120	13	5	100	300	5	25	80	10	—	50	—	150
62	200	25	8	1	200	250	40	60	50	3	10	3	—	250
63	250	15	16	1.5	400	800	70	75	10	3	8	—	5	300
64	250	120	2	3	300	400	75	100	80	6	8	100	—	300
65	300	20	15	3	350	1,500	70	100	80	3	—	—	7	300
66	300	75	4	1	500	1,000	35	70	20	8	15	30	—	300
67	300	200	2	3	450	600	70	70	100	5	3	150	—	300
68	250	50	5	2	250	400	30	55	25	—	—	10	—	200
69	200	50	4	1.5	350	300	40	70	15	5	3	3	20	300
70	250	100	3	2.5	250	500	65	75	30	10	—	150	—	250
71	350	250	1	1.5	500	700	80	80	100	4	10	400	—	300
72	300	250	1	2	1,000	1,500	60	100	80	—	10	200	—	400
106	350	120	3	1.5	450	1,500	15	120	100	—	45	—	10	200
107	500	40	13	3.5	500	1,500	35	80	100	15	100	—	—	250
108	350	150	2	1.5	200	250	20	60	70	5	6	100	10	250
109	300	40	8	4.5	1,000	1,500	45	200	100	3	30	—	—	400
110	350	25	14	3	300	400	70	200	80	5	15	—	8	300
111	250	120	2	2.5	300	350	35	75	300	—	—	30	—	250
120	1,300	60	22	5	400	600	5	80	200	15	30	—	—	250
121	1,000	60	17	4	150	200	3	70	20	20	7	10	—	200
122	1,000	55	18	3.5	200	350	2	60	100	20	—	—	—	200
124	300	30	10	4	350	250	60	150	100	3	50	—	—	300
125	1,100	50	22	10	80	250	7	80	200	7	15	—	5	200
126	1,200	40	30	7	100	400	3	100	50	20	25	—	6	250
127	1,000	60	17	0.2	30	250	1	25	30	15	—	3	—	—
128	300	200	2	0.5	150	800	20	80	60	—	10	200	—	200



第 III-7 図 土倉鉱床産黄鉄鉱の微量元素頻度分布図

Frequency distribution of minor elements in pyrites from the Tsuchikura deposit.

III. 2.3 黄鉄鉱の微量成分上の特徴

土倉鉱床の黄鉄鉱試料の微量元素含量を頻度分布図にまとめたのが第 III-7 図である。各元素の濃度分布範囲は、Tl を除けば、他の含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱の場合とほぼ同様である。とくに、黄鉄鉱と地球化学的に関連の深い Co, Ni に関しては、三波川帯の鉱床の場合と同じ特徴を示している。すなわち、Co 含量は他のタイプの鉱床の黄鉄鉱に比べて特徴的に高く、常に Ni 含量よりも多い。

このように微量成分上、土倉鉱床は三波川帯の鉱床とよく似ているが、Tl がかなり普遍的に検出されることは他の同種鉱床に例を見ない。高橋 (1966) は黒鉱鉱床の黄鉄鉱に特徴的に Tl が、揮発性の高い元素とともに、濃集することを明らかにしている。このことから、黒鉱鉱床との成因的類似性と関連づけて考えることもできるが、土倉鉱床に特徴的に検出されて三波川帯の鉱床には検出されないことから、多分に地域的な特徴を示すものと考えられる。

第 III-7 図からも明らかのように、土倉鉱床の黄鉄鉱はその Co 含量の頻度分布に分離した 2 つのピークを示す。このことは、土倉鉱床を構成している単位鉱塊が Co 含量に関して 2 つのグループに分けられることに対応する。単位鉱塊内では、Co は著しい均一性を示すことを考慮すると、この Co 含量の頻度分布は Co 含量を異にする 2 回の鉱化作用を仮定させる。しかし、もし鉱床が交代鉱床であるならば、交代された岩石にその原因を求めることもできる。あるいはまた、ここで取り上げた鉱塊はたかだか数個にすぎないので、頻度分布図の 2 つピークの中間の Co 含量をもつ黄鉄鉱を含む鉱塊がないとはいきれないので、破碎される以前の鉱体が Co に関して帯状分布をしていたとする考え方を否定することもできない。いずれにしても、決定的な証拠を示し得ないので、可能性を論ずるにとどまり、結論は出し難い。

このように、これだけのデータからは、土倉鉱床の後生成因説を否定することはできないが、総括的に見て土倉鉱床と三波川帯の鉱床とは微量成分上の特徴がよく似ているといえる。一方、鉱石の鉱物組成もよく似ているし、どちらも塩基性噴出岩ないし貫入岩、火山碎屑岩に

伴われている。したがって、土倉鉱床は、鉱床の形態が著しく異なっているにもかかわらず、三波川帯の典型的な層状含銅硫化鉄鉱床と類似の成因によって形成したものであろうとは充分考えられる。そして、鉱石鉱物の粒度が三波川帯の鉱床に比べて著しく細粒であることは、土倉鉱床が受けた変成作用 (再結晶作用) がきわめて微弱であったためであり、鉱床の形態が異なるのは、鉱床形成後に受けた造構運動の性質の違いによるものと解される。

III. 3 飯盛鉱床とその周辺の鉱床

紀伊半島中央部を東西に横断する三波川結晶片岩帯にも多数の含銅硫化鉄鉱床が知られている。それらの大部分は点紋緑色片岩を主とする飯盛層群中に胚胎している。これらの鉱床のうち、最大の鉱床である飯盛鉱床の母岩は藍閃石片岩相から緑簾石角閃岩相に相応する変成を受けている (神山ほか, 1964; KANEHIRA, 1970 b)。この変成度は後述する佐々連鉱床の場合と同程度で、わが国の含銅硫化鉄鉱床のなかでは比較的高度の変成度の母岩を持つものの一例である。

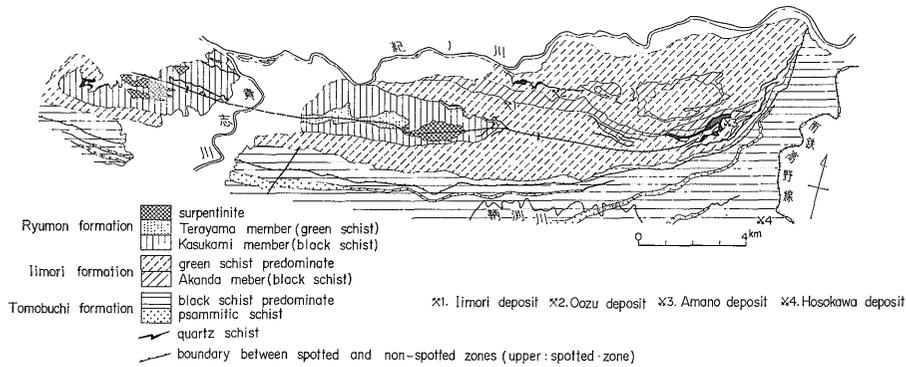
飯盛鉱床より鉱体の規模はいずれも著しく小さいが、周辺には多数の鉱床が存在する。それらのうち、試料の採取ができた天野、麻生津、細川の各鉱床はそれぞれ層準および母岩の変成度を異にしており、それらの微量成分元素の比較に、前述した天竜川流域の鉱床群の場合と同様の興味が持たれる。

III. 3.1 地質・鉱床の概略

飯盛鉱床周辺の地質は神山・小島、その他多数の人達 (1964) によって総合的かつ詳細に調査研究された。第 III-8 図は彼らの地質図の上に、本研究で試料の採取を行った鉱山の位置を示した図である。

この地方の地質は下位から鞆淵層群、飯盛層群、竜門層群の 3 つの層群に大別される。鞆淵層群は黒色片岩と砂質片岩を主とし、数枚の薄い緑色片岩、石英片岩を挟んでいる。層厚は 2,500+m-1,300+m と見積られ、西方から東方へ次第に薄くなっていく。本層準の緑色片岩に伴われて細川鉱山がある。

飯盛層群は塩基性火山岩または火山碎屑岩を原岩とする緑色岩を主とし、黒色片岩、石英片岩を挟んでいる。



第 III-8 図 飯盛鉱山付近の地質図 (神山ほか, 1964 による)

Geological map of the Iimori mining district (after Kamiyama et al., 1964).

飯盛向斜 (第 III-8 図参照) の北側では、緑色岩は赤沼田黒色片岩層 (層厚 100-270+m) によって下部緑色片岩層と上部緑色片岩層に分けられる。向斜の南翼側においては、この黒色片岩層は欠如しており、飯盛緑色片岩層群を上下に2分することはできない。向斜北翼側の緑色岩層の層厚は上部 500-1,100+m、下部 300-600+m で、いずれも、鞆淵層群とは対比的に、西部から東部へと層厚が増加する。向斜南翼側の緑色岩層の層厚は 250-1,200+m で、北翼側と同様に東部へ行くほど厚さが増加する。この地域の主な鉱床はこの飯盛緑色片岩層群中に存在する。

竜門層群は下位の勝神黒色片岩層と上位の寺山緑色片岩層および竜門超塩基性岩体 (蛇紋岩化したかんらん岩) に分けられる。露出地は本地質図の中央から西部に限られており、寺山緑色片岩層はさらにその中央部に限られる。勝神黒色片岩層の厚さは 400-700 m で、向斜軸の北翼ではかなり変化する。寺山緑色片岩層の層厚は 200+m である。勝神黒色片岩層の最下部に挟在する薄い緑色片岩層に伴われ貴志鉱山がある。

秋元 (1966) は従来の多数の研究者と見解を全く異なる独自の地質図を発表した。それによれば、この地域の点紋帯の地質構造は激しい褶曲を伴う一つの大きな背斜構造で特徴づけられ、点紋帯に分布する地層は南接する無点紋帯に分布する地層 (鞆淵層群) より層序的に下位に位置する。これらは、この地域が飯盛向斜という向斜構造 (または舟底状構造 (岩橋, 1962)) で特徴づけられ、鞆淵層群は最下位に位置するという従来の考え方と全く対立する。しかし、秋元のこのような考え方は、その論拠に説得力を欠き、未だ一般には受け入れられていないようである。

この地域の広域変成作用による変成相について

KANEHIRA (1970 b) は 4 つの zone に区分している。まず、無点紋帯はパンペリー石が安定な zone A とこの鉱物の不安定な zone B に分帯され、これらはいずれも藍閃石片岩相の変成度に相応する。曹長石質斜長石の斑状変晶で特徴づけられる点紋帯も共存する鉱物種によって zone C および D に分帯される。zone C は青緑色角閃石が出現し、泥質岩にはザクロ石が出現することで特徴づけられる。zone D は泥質岩中に黒雲母が出現することが特徴である。zone C の一部と zone D は緑簾石角閃岩相に相当し、zone C は藍閃石片岩相と緑簾石角閃岩相の中間の変成相にあたる。

これらの変成分帯の境界は、大局的には、地層とほぼ平行して走ると考えられるが当地域東部においては、鞆淵層群中の点紋—無点紋境界は飯盛層群へ接近する。また、飯盛鉱床層準の緑色片岩は同一層準で下部に下るほど (向斜軸に近づく方向) 変成度が増すといわれる。しかし、概していえば、zone A は鞆淵層群の下部、zone B は同層群の中部、zone C は同層群の上部層から飯盛層群中の下部緑色片岩層相当準まで、zone D は飯盛層群中の赤沼田黒色片岩相当準から上位の地層が充当される。このように、一般に、層序的に上位の地層の岩石ほど変成度が高くなっている。

この地域には 16 の鉱床の存在が知られている (神山ほか, 1964; KANEHIRA, 1970 b)。いずれも典型的な含銅硫化鉄鉱床である。このうち、竜門層群中に 2 鉱床、鞆淵層群中に 2 鉱床が見いだされているほかは全て飯盛層群中に胚胎している。飯盛鉱床はこれらの鉱床のうち最も大きく、同一鉱床と考えられる光永鉱床と合わせると、鉱体の伸長方向 7 km 以上、厚さ 0.2-2.8 m (平均 0.5 m)、傾斜延長 250-300 m に達する。その他の鉱床の規模は飯盛鉱床と比べるといずれも非常に小さい。

飯盛鉱床は飯盛層群上部緑色片岩層の下部に位置し、上下盤の地層と調和する平板状の鉱床である。竜門斜坑より東部では鉱床の走向はほぼ E-W で平均 45° 南に傾斜している。竜門斜坑以西では、鉱床の上縁部の傾斜はゆるくなり、西 52井付近では小さな背斜構造をつくっている。さらに西方では、鉱床は複雑に褶曲し、小規模なドームとペーズンの繰り返しが見られる。鉱床は竜門斜坑よりも東部では 10-15° 西方に落しているが、竜門斜坑以西では落しの角度は非常に小さくなっている。西 15井より西 80井付近に亘って、走向とほぼ平行で垂直な断層がある。平均落差 20m の正断層で大断層と呼ばれている。西部には大断層のほかにも鉱床をきる幾本かの断層がある。鉱床の上盤は厚い緑色片岩であるが、下盤は緑色片岩・赤鉄鉱(紅簾石)石英片岩の互層である。鉱床の母岩は zone C の上部で緑簾石角閃岩相に相当する変成度を示している。

飯盛鉱床の鉱石は緻密塊状鉱と縞状鉱に分けられる。緻密塊状鉱は主として黄鉄鉱・黄銅鉱・閃亜鉛鉱および石英・方解石などの脈石鉱物からなっている。斑銅鉱を伴うこともある。ときに鉱物組成の差による縞状構造が認められることがある。この構造は母岩の構造と調和している。縞状鉱は比較的脈石鉱物の多い鉱石で、これには母岩の結晶片岩と同じように片理構造や線構造がある。鉱石鉱物は主に黄鉄鉱であり、少量の黄銅鉱・閃亜鉛鉱が含まれている。脈石鉱物は石英・方解石・緑泥石・白雲母・アルカリ角閃石などである。縞状鉱は鉱体の下部(傾斜方向の下方部)に多い。鉱石中の黄鉄鉱の粒度は平均 0.2-0.4mm である。一般に緻密塊状鉱よりも縞状鉱の方がやや粗粒である。

麻生津鉱床は飯盛層群下部緑色片岩層上部の複雑に褶曲した塩基性片岩中に存在する。鉱床自体も複雑に褶曲している層状鉱床である。この付近は麻生津褶曲帯と呼ばれることもある。麻生津鉱床の胚胎層準は飯盛鉱床胚胎層準の約 400m 下部にあたる(KANEHIRA, 1970 b)。鉱床は間に薄い塩基性片岩を挟んで、上下 2 枚の鉱体に分かれている。各鉱体は数 cm-数 10cm の厚さであるが、局部的に褶曲によって折りたたまれ、また中石の塩基性片岩も薄くなって、見掛け上厚さ 1.5m 以上の富鉱部を形成している所もある。採掘された富鉱部の形は楕状を呈している。富鉱部の落しは S80°W へ約 8° である。南北約 30m の間に 2, 3 本の富鉱部があり、落しの方向に約 500m 開発されていた。麻生津鉱床の鉱石は主に縞状鉱で、黄鉄鉱・黄銅鉱・石英・緑泥石、その他の珪酸塩鉱物からなる。黄鉄鉱の粒度は飯盛鉱床の縞状鉱のそれと同じ程度である。

天野鉱床は飯盛向斜の東端近くにあり、飯盛層群上部緑色片岩層に属する緑色片岩・石英片岩を母岩としている。鉱床の一般的な走向は N20-30°E で、25-40° 西へ傾いている。鉱床は走向方向に約 200m 続いており、厚さは普通数 cm ないし 20cm である。しばしば同斜褶曲をしていて、鉱体が折りたたまれ、富鉱部を作っている。富鉱部の落しは大体 S70-80°W へ 20-30° である。落しの方向には地表から数 100m 続いている。鉱石は緻密塊状鉱と縞状鉱とがあり、それらの鉱物組成、粒度は飯盛鉱床のそれらと似ている。鉱体の下盤側には薄い珪質片岩を伴っており、一部には結晶質石灰岩がある。母岩の変成度は飯盛鉱床の母岩の場合と同程度で、zone C 上部に属する。

細川鉱床は鞆淵層群の無点紋黒色片岩・緑色片岩・石英片岩互層中に胚胎する。延長 10m 足らずのレンズ状鉱体が 2, 3 枚あり、肥大部は 20-30cm の厚さを持っている。走向は N20-80°E、傾斜 10-60°NW と変化が多く、断層も多い。鉱石は緻密塊状鉱で、細粒の黄鉄鉱と粒間の黄銅鉱および脈石鉱物からなっている。母岩の変成度は zone A に相応する。

III. 3.2 黄鉄鉱中の微量元素

飯盛鉱床での試料採取位置を鉱床断面図(第 III-9 図)上に示した。この図からも明らかのように、試料採取上における論者の意図したところは、鉱体の上盤から下盤までの縦方向および南北の横方向の微量元素の変化を知ることであった。

第 III-4 表に分析値、第 III-10 図に黄鉄鉱の Co および Ni 含量の上盤から下盤までの変動を示した。この図で実線で結ばれていない部分は鉱体内に介在する厚さ数 cm の緑色岩の存在を意味している。

第 III-10 図からは、中石の緑色岩より上盤側の鉱体と下盤側の鉱体とでは Co 含量が大きく異なる場合があることが示されているが、全体を通じて共通した変動傾向は認められない。Co と Ni の間の変動も全体として一致していない。中央部の 4 点における変化は比較的よく似たパターンを示している。上盤から下盤までの Co 含量の変化はかなり大きいのに対して、Ni 含量の変化は比較的小さい。

この地域には、前述したように、飯盛鉱床のほかにも多数の小規模な鉱床の存在が知られている。それらの中で分析データを示したのは麻生津・天野・細川の各鉱床である。天野鉱床は飯盛鉱床とほぼ同じ層準にあるが、麻生津鉱床は約 400m 下部、細川鉱床はさらに下位層の無点紋帯中に胚胎している。天竜川流域で行ったような、同一地域の層準の異なる鉱床の比較を試みたのが第 III-

第 III-4 表 飯盛鉱山の黄鉄鉱の微量成分 (Cu を除き, 単位 ppm)

Minor elements in pyrites from the Iimori mining district (in ppm, except Cu)

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu (%)	Pb	Zn	Ag	Mo	Mn	Bi	Mg	Cd	As
Iimori deposit													
3	250	40	6	1.0	70	2,000	5	—	25	—	150	20	350
4	600	60	10	0.8	250	2,000	5	—	20	—	100	35	300
5	800	70	11	1.5	300	7,000	5	15	60	—	150	100	350
6	500	100	5	1.0	100	6,000	5	—	45	—	100	100	300
7	700	80	9	0.8	300	3,000	6	15	50	10	150	50	250
8	200	70	3	0.8	300	3,000	6	—	60	—	150	50	—
9	100	100	1	1.5	100	2,000	6	—	60	—	100	50	—
11	100	100	1	0.8	350	2,500	6	—	40	—	70	40	—
12	700	100	7	0.7	150	1,000	3	80	80	—	150	—	300
24	500	50	10	1.5	100	1,500	7	10	70	8	200	15	150
25	500	50	10	2.0	300	3,000	10	20	130	15	400	35	150
26	100	70	1	0.8	130	2,000	8	10	100	7	250	20	100
27	400	60	7	2.5	130	1,000	8	40	120	6	650	5	150
28	400	40	10	3.0	40	1,000	10	20	150	—	1,500	10	150
29	200	40	5	1.5	500	1,500	10	30	100	10	200	25	100
30	250	45	5	1.5	200	1,500	15	20	150	7	300	25	100
32-1	150	80	2	7.0	100	10,000	70	50	150	20	850	200	200
32-2	600	70	9	2.0	300	1,000	50	40	150	5	300	10	100
33	200	50	4	2.0	20	800	3	5	50	—	800	—	—
34	150	25	6	1.5	30	1,500	3	10	60	—	800	15	—
35	300	70	4	4.0	250	2,000	50	15	60	10	600	30	600
36	2,000	300	7	0.02	25	300	3	—	40	7	700	—	300
37	2,000	100	20	4.0	70	2,500	5	50	60	5	500	10	—
38	600	75	8	0.07	50	3,000	3	20	60	10	300	—	500
39	750	75	10	0.1	80	3,000	4	30	100	3	300	10	100
41	600	100	6	0.02	30	2,000	4	20	20	4	400	7	150
43	150	55	3	0.8	350	2,500	50	20	80	8	1,000	50	100
45	1,000	100	10	0.3	150	3,500	5	20	60	20	800	20	600
47	1,500	100	15	0.8	100	1,000	10	10	60	7	450	8	150
48	250	75	3	0.6	200	4,500	15	20	200	6	2,000	60	150
51	100	50	2	3.0	300	2,500	4	10	40	5	700	20	—
53	100	60	2	1.5	130	6,000	4	15	100	10	1,300	70	—
54	850	50	17	1.0	100	700	30	20	20	4	400	8	—
56	1,000	30	33	3.0	300	4,000	45	60	50	20	750	40	350
58	800	30	27	2.0	35	2,000	50	40	60	7	1,000	60	100
61	1,000	100	10	0.2	40	2,500	3	20	10	6	400	—	400
62	1,000	50	20	1.0	20	2,000	3	20	20	3	400	—	150
64	1,000	50	20	3.0	30	2,000	5	25	25	10	1,300	30	150
65	800	30	27	2.5	100	1,000	20	25	20	—	550	20	150
66-1	700	25	28	3.0	800	1,500	45	130	70	15	1,000	10	200
66-2	700	30	23	2.0	150	1,500	30	35	130	15	800	20	250
67	600	30	20	2.5	200	3,000	15	35	40	15	450	55	300
68	500	50	10	3.0	600	5,000	5	—	100	20	1,200	100	250
70	400	50	8	1.5	200	25,000	3	—	450	—	2,000	600	600
72	100	50	2	1.5	55	2,500	4	5	20	—	550	30	100

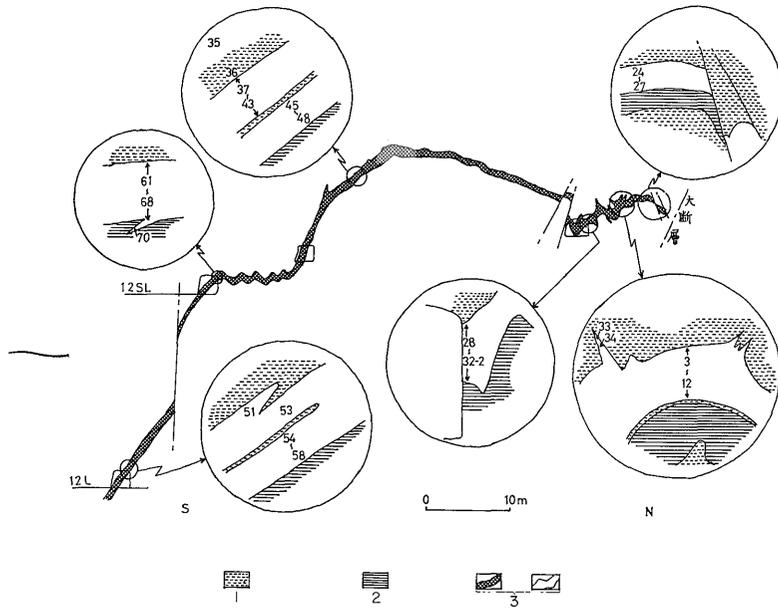
第 III-4 表 (つづき)

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu (%)	Pb	Zn	Ag	Mo	Mn	Bi	Mg	Cd	As
73	120	40	3	2.5	150	4,500	30	—	20	—	700	25	150
74	200	50	4	1.0	300	10,000	10	30	30	—	650	55	150
75	300	50	6	0.6	700	15,000	4	60	50	—	1,000	150	300
76	1,000	70	14	10.0	400	8,000	80	60	200	20	1,500	150	300
77	1,800	25	72	4.0	650	4,000	50	50	40	6	300	50	250
78	1,200	20	60	3.0	350	2,000	30	45	30	6	300	25	250
79	800	40	20	3.0	150	4,000	20	45	100	6	600	50	250
82	1,000	25	40	10.0	200	10,000	50	100	150	15	1,000	120	300
89	200	50	4	1.0	800	10,000	5	10	200	—	3,000	150	500
90	150	70	2	0.6	200	5,000	5	10	100	—	1,700	120	200
91	350	50	7	2.0	500	5,000	35	30	150	8	1,000	100	250
92	600	120	5	3.0	100	400	8	30	250	—	750	5	200
Hosokawa deposit													
96	800	60	13	5.0	350	3,500	30	50	450	20	1,000	50	500
103	700	50	14	3.0	300	5,000	20	50	250	10	300	40	700
104	1,000	50	20	5.0	300	2,500	45	30	150	15	250	25	250
107	800	40	20	5.0	100	2,000	50	50	250	10	400	10	500
Oozu deposit													
110	1,200	120	10	0.1	40	200	—	—	30	—	600	—	—
112	800	150	5	0.2	55	100	—	—	20	—	500	—	—
113	1,200	130	9	0.2	50	200	—	—	20	—	500	—	—
114	800	120	7	0.1	70	200	2	—	20	—	500	—	—
121	35	70	0.5	0.05	55	4,000	4	—	30	—	300	15	—
123	100	85	1	0.2	25	2,000	4	25	20	—	300	—	—
124	40	80	0.5	—	45	1,000	—	—	200	—	550	—	—
126	400	20	20	0.01	30	500	1	10	20	—	50	—	—
127	100	250	0.4	2.0	35	200	5	—	60	—	100	—	—
131	40	70	0.6	0.25	80	3,000	10	100	40	—	300	10	100
132	50	50	1	0.5	200	2,000	10	35	30	—	150	—	—
Amano deposit													
135	600	100	6	4.0	150	2,500	8	40	100	15	500	15	400
136	600	55	11	4.0	120	5,000	5	25	150	10	1,000	35	500
137	600	70	9	4.0	300	12,000	8	15	250	15	800	70	400
145	800	100	8	8.0	800	10,000	200	200	300	—	2,500	50	500
148	2,500	80	31	5.0	500	2,000	40	200	300	—	700	20	350
151	400	70	6	0.5	100	2,000	5	15	50	—	250	15	300
153	800	200	4	1.0	40	1,500	7	50	400	—	1,200	—	150

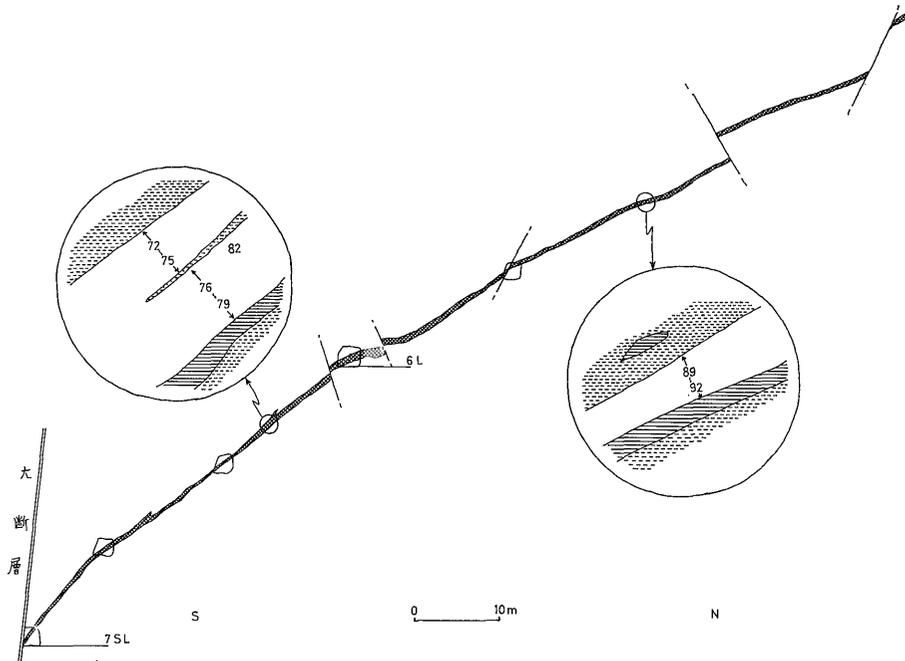
11 図である。ここで飯盛鉱床以外の鉱床については、試料数が少ないので、縦軸は個数で示してある。

第 III-11 図から明らかなように、天野鉱床の黄鉄鉱は微量成分上飯盛鉱床の黄鉄鉱とほとんど差がない。しかし、麻生津鉱床の黄鉄鉱は飯盛鉱床のそれとは著しく異

なった微量元素の頻度分布を示している。すなわち、Ni 以外の各元素はいずれも、この地域の他の鉱床の黄鉄鉱に比べて、ほぼ 1 桁も低い濃度範囲にある。このような特徴は、層準の違いよりも、麻生津鉱床が縞状鉱を主体とした低品位の鉱体であることに関連するのではないかと

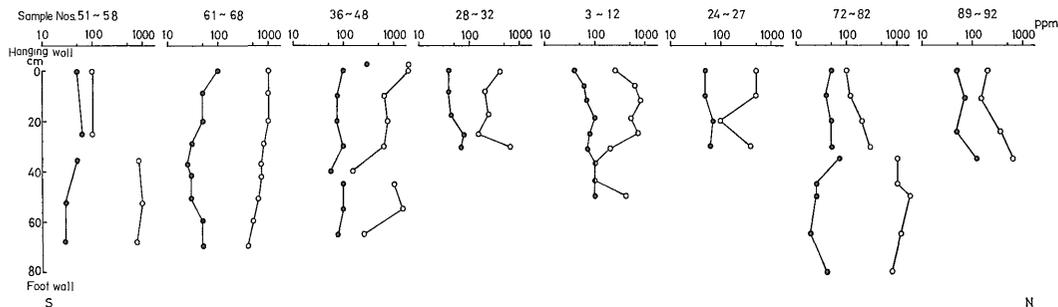


(A) 西 68 井
West No. 68 mining section

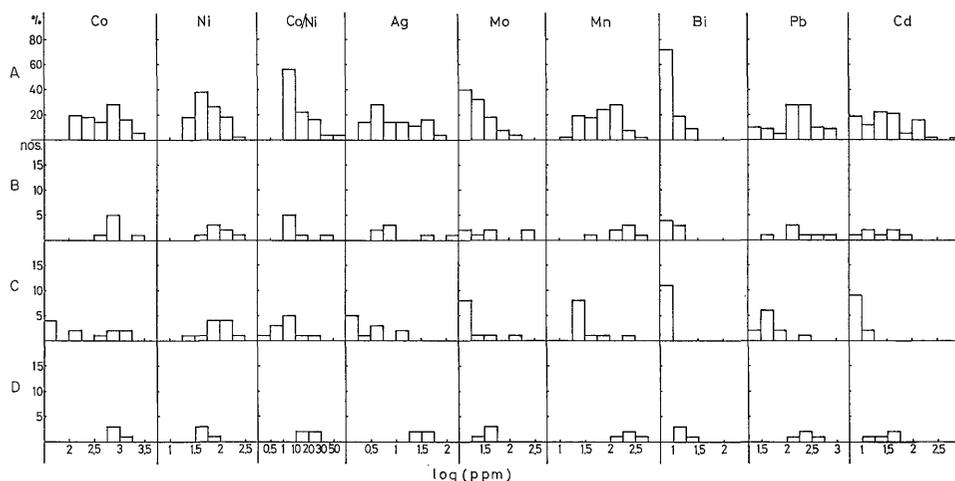


(B) 西 22 井
West No. 22 mining section
1. 点紋綠色片岩, 2. 石英片岩, 3. 鉄石
1. spotted green schist, 2. quartz schist, 3. massive ore

第 III-9 図 鉄床断面図および試料採取位置
Profiles of the Imori orebody showing the locality of samples.



第 III-10 図 飯盛鉱床の鉱体中の Co (白丸) および Ni (黒丸) の分布
Distribution of Co (open circle) and Ni (solid circle) in the Iimori orebody.



A. 飯盛鉱床 (57 試料), B. 天野鉱床 (7 試料), C. 麻生津鉱床 (11 試料), D. 細川鉱床 (4 試料)
A. Iimori deposit (57 samples) B. Amano deposit (7 samples) C. Oozu deposit (11 samples)
D. Hosokawa deposit (4 samples)

第 III-11 図 飯盛地区産黄鉄鉱の微量元素の鉱床別頻度分布図
Frequency distributions of minor elements in pyrites from the deposits of the Iimori district.

考えられる。

細川鉱床の場合はデータの数がきわめて少ないので明確な考察はできないが、少なくともここで示された黄鉄鉱のデータは、層準が全く異なる鉱床であるにもかかわらず、飯盛および天野鉱床のそれらとよく類似している。これらの鉱床はいずれも緻密塊状鉱を主体とした鉱床であり、その点で麻生津鉱床とは異なる。このような緻密塊状鉱と縞状鉱とは、黄鉄鉱を主とする硫化鉄物の形成条件が著しく異なることが推察でき、それが微量元素含量に反映しているのであろうと思われる。

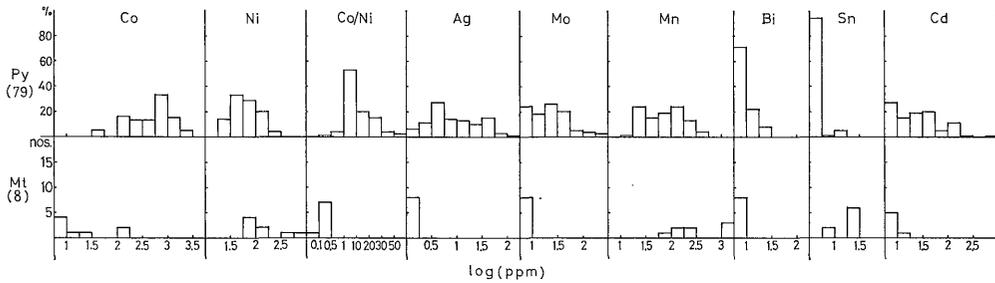
前項で述べたように、細川鉱床と飯盛鉱床とは、鉱床の変成度にかなりの差がある。この変成度の違いが、とくに黄鉄鉱の Co および Ni 含量および Co/Ni 比に

現われることを期待したが、第 III-11 図からはそのような差異は認められない。しかし、細川鉱床はきわめて小規模な鉱床で、採取試料数も少ないので、これらから統計的な結論を引き出すことはできない。

第 III-5 表に鉱石試料から分離した磁鉄鉱の分析結果を示した。主に麻生津鉱床からのものであるが、第 III-12 図に示したように、その微量元素含量は黄鉄鉱の場合とは著しく異なっている。天竜川流域の鉱床の場合と同様に、Ni, Mn, Sn などがこの鉱物に比較的好く濃集される元素であることが明らかに示されている。Co は磁鉄鉱にもよく検出されるが、一般に Ni よりも低含量であり、混在する黄鉄鉱に由来する率が大いと考えられる。

第 III-5 表 飯盛鉱山の磁鉄鉱の微量成分 (単位 ppm)
Minor elements in magnetites from the Iimori mine (in ppm).

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu	Pb	Zn	Ag	Mo	Mn	Sn	Mg	V	Cr	As
Iimori deposit														
27	100	500	0.2	50	60	1,000	—	—	1,000	7	600	6,000	200	—
32-2	100	700	0.1	70	80	2,000	—	—	1,000	7	350	3,000	250	—
Oozu deposit														
110	20	80	0.3	40	50	200	—	—	150	25	1,500	1,000	1,000	—
112	5	100	0.1	20	80	300	—	—	200	30	2,000	1,500	1,500	—
113	8	75	0.1	10	60	200	—	—	80	20	1,200	1,000	1,000	—
114	10	80	0.1	50	65	200	3	—	300	20	2,000	1,000	1,000	—
121	8	150	0.1	50	70	1,000	—	—	1,500	20	350	2,000	1,000	—
123	—	60	0.0	20	40	300	3	—	150	25	600	2,000	600	—



第 III-12 図 飯盛鉱床区の黄鉄鉱 (Py) と磁鉄鉱 (Mt) の微量成分の頻度分布図
Frequency distributions of minor elements in pyrite (Py) and magnetite (Mt).

III. 4 佐々連鉱床

これまで見だされている三波川結晶片岩帯中の含銅硫化鉄鉱床の総数の約 80% は四国地方に集中している。それらのうち、佐々連鉱床は四国を横断する三波川結晶片岩帯の中央部やや東寄りに位置し、付近には白髪・白滝・新宮・下川など大小多数の同種鉱床が知られている。

この付近の変成度に関しては BANNO (1964) の詳細な研究があり、ほぼ下部層より上部層へ順次変成度が增加していくことが明らかにされた。この研究結果によれば、佐々連鉱床付近は藍閃石片岩相から緑簾石角閃岩相への漸移帯に属している。この変成度は前節の飯盛鉱床の胚胎層準の変成度とほぼ同程度である。したがって、佐々連鉱床と飯盛鉱床との間に、微量元素のデータに差異があるとすれば、それは成因的に同類の鉱床の地域的な特徴に起因すると解されるであろう。

III. 4. 1 地質・鉱床の概略

佐々連鉱床付近の地質および鉱床については古くから多くの研究報告がなされている。最近では、土井 (1959, 1961, 1962, 1964)、菊地ほか (1967)、竹田 (1954, 1970)

らとその研究結果を報告している。これらの研究結果は大筋においてほとんど一致しているもので、ここでは竹田 (1970) の地質図を用いて、その概略を述べることにする。

第 III-13 図に竹田によるこの地域の地質図および鉱床位置を示した。三波川結晶片岩帯はこの地域では、薬師背斜と津根山向斜によって、S 字形を示す褶曲構造を持ち、佐々連鉱床はその S 字形のほぼ中央部に位置している。なお、後述する新宮鉱床および白滝鉱床は、この図にも示してあるように、それぞれ S 字形の北翼および南翼に位置しているが、それらの胚胎層準はこれら 3 鉱床でそれぞれ異なっている。

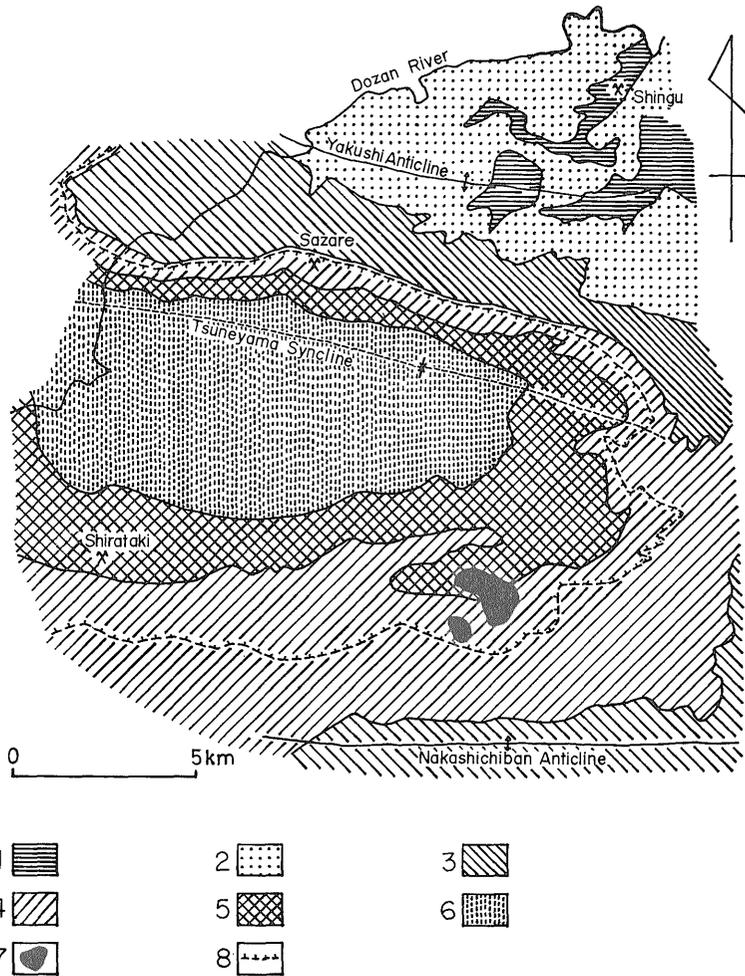
この付近の三波川結晶片岩帯の最下位層は大歩危層と呼ばれる。この地層は第 III-13 図で示されている地域の東部延長地域に分布しており、同図には現われていない。砂質片岩を主とし、鉱床の存在は知られていない。図中では最下位層となる川口層はこの大歩危層の上に整合的に乗っている地層である。大歩危層とともに川口層は吉野川層群の下部層群を構成する (小島ほか, 1956)。川口層は泥質岩を原岩とする黒色片岩を主とし、薄い緑色片岩および砂質片岩を介在する。この緑色片岩層中に

小規模な鉱床を有しており、その代表的なものが、後述する新宮鉱床である。川口層の層厚は 1,200 m 内外と見積られている。

川口層の上に整合的に存在する小歩危層は吉野川層群の中部層群に属し、その最下位層である。小歩危層は薬師背斜軸に沿って広く分布する。この地層は砂質片岩を主とし、黒色片岩と緑色片岩の薄層を挟んでいる。この地層中に見いだされた鉱床としては、新宮鉱床より北東方向 7 km あたりに位置する佐連鉱床があるにすぎず、この鉱床も薄い緑色片岩中のごく小規模なものである。

塩基性の凝灰岩および火山砕屑物を原岩とする緑色片岩層を主要成分とする三縄層は大小多数の鉱床を胚胎する重要な累層で、小歩危層とともに吉野川層群の中部層群を構成する。三縄層はさらに次の 3 層に分帯される。

三縄下部層 この地層は小歩危層の上位に整合的に存在し、この地域に広く分布する。緑色片岩、黒色片岩、珪質片岩および砂質片岩の互層である。各片岩層の厚さは相互に著しく変化する。この地層の緑色片岩中には多くの鉱床が知られているが、規模の大きな鉱床はない。それらのうち比較的良好に開発された代表的な鉱床として



1. 川口層, 2. 小歩危層, 3. 三縄下部層, 4. 三縄主部層, 5. 三縄上部層, 6. 大生院層, 7. 蛇紋岩, 8. 点紋帯—無点紋帯の境界 (上が点紋帯)

1. Kawaguchi formation 2. Kobuke formation 3. Minawa lower member 4. Minawa main member 5. Minawa upper member 6. Ojoin formation 7. Serpentinite 8. Boundary between spotted and non-spotted zones (upper: spotted zone)

第 III-13 図 佐々連鉱床付近の地質図 (竹田, 1970, 原図)

Geological map of the Sazare mining district (after Takeda, 1970).

は、第 III-13 図の地域からは西方へ遠く外れてしまうが、基安鈹床などがよく知られている。

三繩主部緑色片岩層 この地層もこの地域に広く分布し、比較的大規模な鈹床を多く胚胎する地層なので重要である。主として緑色片岩からなり、少量の黒色片岩および珩質片岩を伴っている。この地域の岩石は下位から上位へ、しだいに變成度が高くなっていくことが知られているが (BANNO, 1964), 岩石中に曹長石の斑晶 (点紋) が肉眼的に認められるのはほぼこの三繩主部緑色片岩層から上位の地層である。第 III-13 図にはその境界が示されている。三繩主部緑色片岩層には、別子鈹床をはじめ多くの鈹床が知られており、佐々連鈹床もこの地層中に胚胎する。

三繩上部層 この地層は黒色片岩・珩質片岩・緑簾角閃片岩の互層で、第 III-13 図の地域では主部緑色片岩層の内側に広く分布している。塩基性片岩の量比は主部緑色片岩層に比べてやや減少する (TAKEDA, 1970)。主部緑色片岩よりさらに變成度を増し、塩基性岩は点紋緑簾角閃片岩となっている。またこの緑簾角閃片岩は著しい層間褶曲を示すことで特徴的である。後述する白滝鈹床はこの緑簾角閃岩中に胚胎している。

以上の三繩層の上位に整合して大生院層が露出している。この地層は、第 III-13 図では、津根山向斜軸に沿って、図の中心部に分布している。この地域の最上位層である。土井 (1961, 1964) はこの地層を富郷層と呼称している。吉野川層群の上部層群である。主として砂質片岩、黒色片岩からなり、ときに緑色片岩・石英片岩・石

灰質片岩を挾在する。この地層中には鈹床の存在は知られていない。

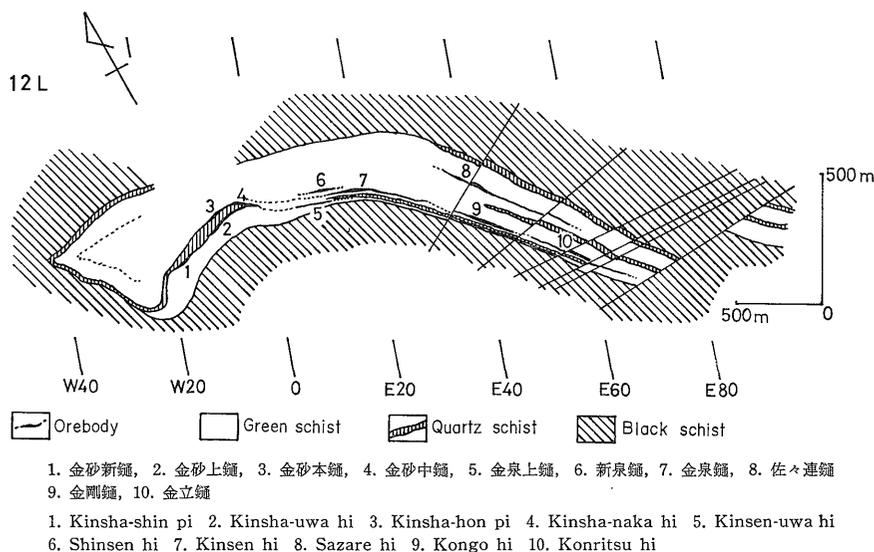
蛇紋岩は各所に分布しているが、この地域では白髪山に巨大な岩体をなしている。この岩体はこの地域の含銅硫化鉄鈹床とは成因的關係を持っていないと考えられている。

前述したように、佐々連鈹床は三繩層主部緑色片岩層中に胚胎しているが、この主部緑色片岩層には 3 枚の緑色片岩層があり、佐々連鈹床は下盤から 2 枚目の層に存在している。この地層の層厚は東部より西部へ、上部より下部へ著しく増大する傾向がある。この傾向は金砂鈹西部においてこの緑色片岩層が高角度の褶曲軸を持つ褶曲によって反転、折りたたまれていることに起因していると解される。この褶曲は、佐々連鈹床の探査上、特に重要で佐々連褶曲と呼ばれている (菊地ほか, 1967)。

佐々連鈹床にはこれまで 10 枚の主要鈹体が見いだされている。それらのあるものは、いわゆるガリ鈹で連絡され、一連の鈹体であると考えられている。それらの關係は次のようである。

1. 金砂新鈹 - 金砂上鈹, 金砂本鈹 - 金砂中鈹 - 金泉上鈹
2. 金泉鈹 - 金剛鈹 - 金立鈹
3. 新泉鈹
4. 佐々連鈹

以上はこの番号順に上位から下位層準へ至っており、見掛上 4 枚の鈹床層準があることを示す。これら主鈹体の關係を第 III-14 図に、12L の平面投影図として示した。



第 III-14 図 佐々連鈹床の鈹体關係図
Occurrence of the orebodies in the Sazare deposits.

第 III-6 表 佐々連鉱床からの試料の採取位置および鉱種

Locality and description of analyzed samples from the Sazare deposits.

Sample No.	Locality*	Grade**	Orebody***	Remarks
3001	12 L, E20.0 S26.5	A	Ks	緻密塊状鉱, 鉱体の厚さ 16 cm.
3002	12 L, E22.3 S26.5	A	Ks	" , 上盤に接する部分.
3003	12 L, E23.0 S26.5	A	Ks	" , 鉱体の厚さ 7 cm.
3004	12 L, E24.3 S26.5	A	Ks	" , 下盤側.
3005	12 L, E24.3 S26.5	AB	Ks	" , 上盤側.
3006	12 L, E25.5 S26.5	AB	Ks	" , 鉱体 (60 cm) の中央部.
3007	12 L, E25.5 S26.5	C	Ks	縞状鉱, 下盤に接する部分.
3008	12 L, E25.5 S26.5	AA	Ks	緻密塊状鉱, 緑色岩中の黄銅鉱に富む部分 (7 cm).
3009	12 L, E34.7 S27.2	A	Ks-Kg	" , 鉱体の厚さ 6 cm.
3010	12 L, E35.8 S27.5	A	Kg	" , 下盤の緑色岩中の鉱石 (厚さ 10 cm).
3011	12 L, E35.8 S27.5	A	Kg	" , 鉱体 (7 cm) の中央部.
3012	12 L, E37.2 S27.8	A	Kg	" , 下盤中の鉱石 (厚さ 8 cm).
3013	12 L, E37.2 S27.8	A	Kg	" , 下盤から 2 枚目の鉱体 (7 cm).
3014	12 L, E38.2 S28.2	A	Kg	" , " (10 cm).
3015	12 L, E39.9 S28.6	A	Kg	" , 鉱体の厚さ 10 cm.
3016	12 L, E42.2 S29.0	A	Kg	" , " 26 cm.
3017	12 L, E44.9 S28.2	A	Kg	" , 薄層の鉱体.
3018	12 L, E44.9 S28.2	C	Kg	縞状鉱, 上盤側.
3019	12 L, E47.2 S28.5	B	Kg-Kr	" , 鉱体の厚さ 11 cm.
3020	12 L, E49.1 S29.1	C	Kg-Kr	" , " 30 cm.
3021	12 L, E52.1 S30.1	A	Kr	緻密塊状鉱, 鉱体の厚さ 20 cm.
3022	12 L, E52.1 S30.1	C	Kr	縞状鉱, 塊状鉱間に挟まれている部分.
3023	12 L, E54.0 S30.5	A	Kr	緻密塊状鉱, 鉱体の厚さ 28 cm.
3024	18 L, E 3.0 S36.5	A	Ks	" , 金泉鍾の西端 (8 cm).
3025	18 L, E 4.1 S35.0	A	Ks	" , 鉱体の厚さ 5 cm.
3026	18 L, E 5.2 S34.1	A	Ks	" , " 9 cm.
3027	18 L, E 6.8 S33.6	A	Ks	" , " 8 cm.
3028	18 L, E 8.3 S33.0	A	Ks	" , 鉱体 (60 cm) の中央部.
3029	18 L, E 9.9 S32.8	A	Ks	" , 鉱体の厚さ 2 cm.
3030	18 L, E11.5 S32.8	A	Ks	" , " 15 cm.
3031	18 L, E12.4 S32.7	A	Ks	" , 鉱体 (60 cm) の中央部.
3032	18 L, E13.5 S32.3	A	Ks	" , 鉱体の厚さ 20 cm.
3033	18 L, E13.5 S32.3	A	Ks	" , 上盤中の鉱石 (厚さ 3 cm).
3034-1	18 L, E15.2 S32.1	C	Ks	縞状鉱, 鉱体の厚さ 10 cm.
3034-2	18 L, E15.2 S32.1	A	Ks	緻密塊状鉱, 上盤と接している部分.
3035-1	18 L, E36.4 S33.3	A	Kg	" , 下盤と接している部分, 厚さ 20 cm.
3035-2	18 L, E36.4 S33.3	A	Kg	" , 鉱体 (20 cm) の中央部.
3036	18 L, E37.0 S33.5	A	Kg	" , 上盤と接している部分, 厚さ 20 cm.
3037	18 L, E38.4 S33.7	C	Kg	縞状鉱, 下盤と接している部分, 厚さ 7 cm.
3038	18 L, E38.4 S33.7	A	Kg	緻密塊状鉱, 上盤と接している部分, 厚さ 16 cm.
3039	18 L, E39.7 S33.9	A	Kg	" , 金剛鍾の東端に近い位置, 鉱体の厚さ 5 cm.
3040	18 L, E41.1 S34.5	C	Kg-Kr	縞状鉱, 鉱体の厚さ 15 cm.
3041	18 L, E42.3 S35.0	A	Kg-Kr	緻密塊状鉱, 鉱体の厚さ 13 cm.
3042	18 L, E51.6 S39.2	AB	Kr	" , 金立鍾の西端, 鉱体の厚さ 18 cm.
3043	18 L, E53.4 S39.5	A	Kr	" , 鉱体の厚さ 6 cm.
3044	18 L, E53.4 S39.5	C	Kr	縞状鉱, 鉱体の厚さ 7 cm.

第 III-6 表 (つづき)

Sample No.	Locality*	Grade**	Orebody***	Remarks
3045	18L, E55.1 S39.3	C	Kr	縞状鉱, 上盤中の鉱石.
3046	18L, E55.1 S39.3	A	Kr	緻密塊状鉱, 鉱体 (60 cm) の中央部.
3047	18L, E55.1 S39.3	A	Kr	" , 下盤に接する部分.
3048	18L, E56.5 S39.5	A	Kr	" , " , 鉱体の厚さ 12 cm.
3049	18L, E56.5 S39.5	C	Kr	縞状鉱, 塊状鉱間に挟まれている部分.
3050	18L, E56.5 S39.5	A	Kr	緻密塊状鉱, 上盤側の鉱体 (20 cm) の中央部.
3051	18L, E58.2 S39.7	A	Kr	" , 金立鍾の東端に近い位置.
3052	20SL, E 7.0 S32.8	A	Sn	" , 下盤と接している部分.
3053	20SL, E 7.0 S32.8	B	Sn	縞状鉱, 鉱体の中央部.
3054	20SL, E 6.8 S32.9	C	Sn	" , 下盤中の鉱石.
3055	21SL, E 7.0 S33.6	B	Sn	" , 上盤中の鉱石.
3057	21SL, E 6.6 S34.0	C	Sn	" , 下盤と接している部分, 斑銅鉱および黄銅鉱を含む.
3058	21L, E 6.7 S35.4	A	Sn	緻密塊状鉱, 閃亜鉛鉱に富む部分.
3059	21L, E 6.7 S35.4	A	Sn	" , 鉱体 (2 m) の中央部.
3060	21L, E 5.2 S35.8	C	Sn	縞状鉱, 新泉鍾の東端.
3061	21L, E 3.2 S42.3	A	Ks	緻密塊状鉱, 上盤に近い部分, 鉱体の厚さ 1.5 m.
3062	21L, E 4.8 S41.7	A	Ks	" , 下盤に近い部分, " 1 m.
3063	21L, E 6.1 S41.3	A	Ks	" , 枝状斑銅鉱鉱石, 厚さ 25 cm.
3064	21L, E 6.1 S41.3	A	Ks	" , 鉱体 (20 cm) の中央部.
3065	21L, E 7.1 S40.8	A	Ks	" , 鉱体 (40 cm) の中央部.
3066	21L, E 8.3 S40.2	A	Ks	" , 鉱体の厚さ 50 cm.
3067	21L, E 8.6 S39.0	A+C	Ks	" , " 7 cm.
3069	21L, W14.7 S48.0	C	Sh	縞状鉱, 下盤に近い部分, 鉱体の厚さ 3 m.
3070	21L, W16.2 S48.3	A	Sh	緻密塊状鉱, 上盤に接している部分.
3071	21L, W16.2 S48.3	A	Sh	" , 鉱体 (1.5 m) の中央部.
3072	21L, W16.2 S48.3	C	Sh	縞状鉱, 下盤に接している部分.
3074	21SL, W16.5 S48.4	A	Su	緻密塊状鉱, 上盤に接している部分.
3075	21SL, W16.5 S48.4	C	Su	縞状鉱, 下盤に接している部分.
3076	21L, W18.6 S51.0	A	Su	緻密塊状鉱, 金砂上鍾の西端, 斑銅鉱を含む.
3077	21L, W18.6 S50.6	A	Sh	緻密塊状鉱, 金砂本鍾の西端, 黄銅鉱に富む部分.
3078	22L, W19.6 S52.3	A	Sh	" , 金砂本鍾の西のボナンザ.
3079	22L, W17.8 S51.4	C	Sh	縞状鉱, 鉱体 (30 cm) の中央部.
3080	22L, W16.7 S50.2	A	Sh	緻密塊状鉱, 金砂本鍾の東のボナンザ.
3081	22L, W16.7 S50.2	C	Sh	縞状鉱, 東のボナンザの下盤中の鉱石.
3082	22L, W19.0 S52.3	B	Su	緻密塊状鉱, 下盤と接する部分, 細粒.
3083	22L, W19.0 S52.3	A	Su	" , 上盤と接する部分.
3084	22L, W20.3 S53.2	A	Su	" , 金砂上鍾西のボナンザ.
3085	24L, W21.8 S55.3	A	Su	" , ボナンザの下盤側.
3086	24L, W22.0 S56.1	A	Su	" , ボナンザの西端.
3087	24L, W22.1 S50.3	A	Sh	" , 上盤に近い部分.
3088	24L, W19.9 S54.6	A	Sh	" , 金砂本鍾の東のボナンザ.
3089	4L, W10.1 S25.0	A	Ss	" , 鉱体の厚さ 15 cm.
3090	4L, W10.5 S25.2	A	Ss	" , 下盤と接する部分.
3091	4L, W10.5 S25.2	A	Ss	" , 上盤側.
3092	4L, W10.7 S25.3	A	Ss	" , 金砂新鍾の西端.
3093	4L, W10.7 S25.3	C	Ss	縞状鉱, 磁鉄鉱に富む.
3094	5L, W10.4 S26.0	A	Ss	緻密塊状鉱, 上盤と接する部分.

第 III-6 表 (つづき)

Sample No.	Locality*	Grade**	Orebody***	Remarks
3095	5 L, W10.4 S26.0	A	Ss	緻密塊状鉄, 鉄体 (1.3 m) の中央部.
3096	5 L, W10.4 S26.0	C	Ss	縞状鉄, 下盤に近い部分.
3097	5 L, W10.8 S26.5	A	Ss	緻密塊状鉄, 鉄体 (30 cm) の中央部.
3099	5 L, W11.0 S26.8	A	Ss	" , 金砂新鉄の西端に近い位置.
3100	6 SL, W10.8 S27.1	A	Ss	" , 鉄体 (20 cm) の中央部.
3101	6 SL, W11.0 S27.7	A	Ss	" , 上盤側, 鉄体の厚さ 50 cm.
3102	6 SL, W11.3 S28.1	A	Ss	" , 金砂新鉄の西端に近い位置.

* 1.0=30 m. **A-C: high grade ore~low grade ore. ***Ks: Kinsen hi, Kg: Kongo hi, Kr: Konritsu hi, Sn: Shinsen hi, Sh: Kinsha-hon pi, Su: Kinsha uwa hi, Ss: Kinsha-shin pi.

金砂鉄は佐々連褶曲に最も近い位置にあり, その形態は非常に複雑である. 菊地ほか (1967) はこの金砂鉄の形態と構造を詳細に検討し, 佐々連褶曲との関係を論じている. その結果, 現在の佐々連褶曲と金砂鉄の伸長方向とはわずかに斜交することを見だしている. また, 各鉄体は 2 つの型に大別され, 単純な層状構造の“金泉型”と彗星状構造の“金砂型”とがある. 前者の型には金泉・金剛・金立・佐々連, および金砂各鉄の上部レベルが相当し, 後者の型には金砂各鉄の中部レベル以下および新泉鉄が相当する. この両型には鉄石の粒度に差があり, 前者は細粒, 後者は粗粒である. したがって, 後者は前者よりも変成度 (再結晶度) が高い. また, 後者の型では, 斑銅鉄・閃亜鉛鉄の量が前者の型よりもかなり多くなっている.

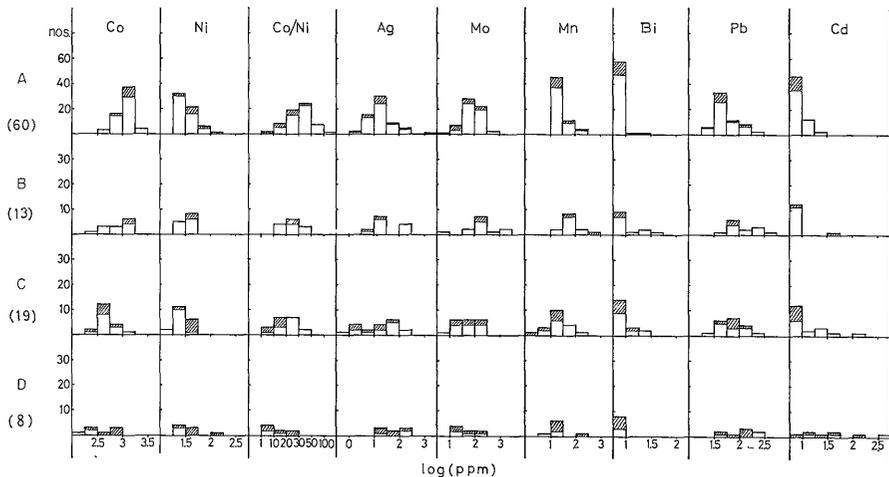
III. 4. 2 鉄石鉄物中の微量元素

分析に供した試料の採取位置および鉄石品位などを第

III-6 表に, 黄鉄鉄およびその他の鉄物の分析結果を第 III-7 表に示した.

試料採取位置から推察されるように, 同一レベルでの水平的な変動を知るための試料を主として採取した. 例えば, 試料番号 3001 から 3023 までは 12 L で 30-50 m 間隔の地点から採取された試料であり, 試料番号 3024 から 3051 までは 18 L での同様な試料である. しかしながら, 分析結果を一見してわかるように, 同一鉄体での微量元素の系統だった水平的変動は認められない. 本質的に黄鉄鉄と関連づけられる Co および Ni のデータをみると, 同一層準にあって相互に連続している金泉一金剛一金立の各鉄体はかなり類似しており, 黄鉄鉄中の Co および Ni 含量はこれらの鉄体を通じて均一である. それらと比較すると, 金砂各鉄および新泉鉄の黄鉄鉄の Co 含量は一般的に低い.

これらの様子は第 III-15 図の頻度分布図でより明瞭に



A: 金泉鉄, 金剛鉄, 金立鉄. B: 金砂新鉄. C: 金砂上鉄, 金砂本鉄. D: 新泉鉄
A. Kinsen hi, Kongo hi and Konritsu hi B. Kinsha-shin pi
C. Kinsha-uwa hi and Kinsha-hon pi D. Shinsen hi

第 III-15 図 佐々連鉄床産黄鉄鉄の微量元素の鉄体グループ別頻度分布図 (斜線の部分は低品位鉄)
Frequency distributions of minor elements in pyrites from the different orebodies grouped by stratigraphic horizon of the Sazare deposits (obliquely lined part: low grade ore).

第 III-7 表 佐々連鉱床の鉱石鉱物中の微量元素 (Cu を除き, 単位 ppm)

Minor elements in minerals from the Sazare deposits (in ppm, except Cu).

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu (%)	Pb	Zn	Ag	Mo	Mn	Bi	Mg	Cd	As
Pyrite													
3001	1,200	25	48	4.0	50	1,000	20	150	30	—	100	—	—
3002	550	35	16	0.3	30	200	4	15	20	—	100	—	—
3003	1,200	50	24	3.0	100	1,500	45	200	20	—	150	—	—
3004	1,500	40	38	1.0	80	5,000	5	150	30	—	150	—	—
3005	1,300	35	37	0.7	30	1,000	5	50	40	—	100	—	—
3006	1,300	30	43	1.0	100	2,000	5	120	30	—	150	15	—
3007	1,500	40	38	0.4	75	2,000	8	60	15	—	80	5	—
3008	1,500	35	43	4.0	35	200	20	100	25	—	200	—	—
3009	1,000	30	33	1.0	45	700	20	10	25	—	170	—	—
3010	1,200	25	48	2.0	45	1,000	40	40	30	—	50	—	—
3011	1,200	50	24	3.0	50	1,500	30	60	50	—	200	15	—
3012	1,300	25	52	0.8	45	500	10	75	25	—	80	—	—
3013	550	35	16	0.6	35	400	10	150	20	—	100	—	—
3014	750	30	25	7.0	75	1,000	45	50	25	—	50	7	—
3015	1,000	40	25	1.0	60	1,300	15	50	30	—	50	5	—
3016	1,100	40	28	5.0	70	1,000	20	300	20	—	200	10	—
3017	1,200	70	17	0.6	50	1,500	20	100	15	—	250	15	—
3018	1,500	60	25	1.0	40	100	8	35	30	—	750	—	—
3019	800	40	20	1.5	30	1,000	30	80	20	—	120	5	—
3020	1,100	60	18	2.0	30	100	45	50	50	—	1,000	—	—
3021	1,000	40	25	3.0	45	500	7	25	100	—	150	—	—
3022	800	150	5	1.0	45	300	4	15	60	—	800	—	—
3023	1,000	40	25	0.5	150	300	8	40	80	8	35	—	—
3024	1,500	35	43	0.2	30	300	8	40	20	—	100	—	—
3025	800	30	27	0.7	45	2,000	5	30	30	—	80	10	—
3026	1,000	30	33	3.0	40	500	10	50	25	—	50	—	—
3027	800	25	32	2.0	40	1,500	30	35	25	—	70	5	—
3028	1,300	65	20	3.0	45	400	10	8	100	10	500	—	100
3029	1,500	30	50	2.0	40	200	7	40	15	—	150	—	—
3030	1,000	30	33	4.0	30	700	10	50	50	—	150	5	—
3031	1,500	50	30	5.0	40	400	100	100	50	—	200	—	—
3032	500	30	17	0.3	45	300	3	40	20	—	100	7	150
3033	600	30	20	3.0	50	200	20	75	20	—	200	—	—
3034-1	1,000	50	20	1.0	35	300	20	15	20	—	300	—	—
3034-2	1,000	50	20	8.0	55	500	100	150	20	—	300	7	—
3035-1	750	20	38	2.0	60	500	25	45	15	—	250	—	—
3035-2	750	20	38	5.0	55	4,000	50	50	15	—	100	—	—
3036	1,000	30	33	2.0	55	1,000	20	70	20	—	150	—	—
3037	800	50	16	4.0	45	200	50	75	25	—	500	—	—
3038	1,100	30	37	6.0	55	1,100	60	60	30	—	500	10	—
3039	700	25	28	4.0	60	2,500	25	150	20	—	200	10	—
3040	600	40	15	2.0	40	400	30	30	20	—	600	—	—
3041	1,300	30	43	0.4	50	800	50	80	20	—	30	5	—
3042	750	40	19	5.0	45	700	100	400	25	—	500	—	—
3043	600	30	20	2.0	50	2,000	20	100	15	—	150	15	—

微量元素による本邦含銅硫化鉄鉱床の地球化学的研究 (伊藤)

第 III-7 表 (つづき)

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu (%)	Pb	Zn	Ag	Mo	Mn	Bi	Mg	Cd	As
3044	1,300	60	22	4.0	55	1,000	20	150	200	—	2,000	—	—
3045	1,300	30	43	1.0	150	800	20	250	20	—	300	—	100
3046	2,000	20	100	1.0	60	500	15	250	20	—	150	—	—
3047	1,500	30	50	1.0	70	1,000	10	100	10	—	100	5	—
3048	750	30	25	4.0	35	1,000	20	55	10	—	100	—	—
3049	1,300	30	43	0.4	100	1,500	15	100	25	—	800	8	—
3050	700	20	35	3.0	200	2,500	20	70	70	—	100	10	—
3051	1,000	30	33	10.0	55	3,000	200	200	15	—	250	25	—
3052	250	30	8	3.0	200	10,000	150	200	15	—	100	35	—
3053	450	20	23	2.0	80	4,000	50	150	10	—	60	35	—
												(Ba 1,500)	
3054	200	40	5	1.0	150	15,000	15	10	10	5	300	100	—
												(Ba 4,000)	
3055	800	35	23	1.0	100	2,000	150	80	20	—	250	20	—
3057	600	50	12	2.5	150	3,000	45	55	15	—	400	10	—
3058	120	25	5	3.5	50	50,000	20	15	30	—	200	500	—
												(Ba 1,500)	
3059	250	25	10	1.0	200	1,200	100	200	6	—	10	10	—
												(Ba 1,000)	
3060	800	130	6	0.3	50	400	10	20	120	—	600	—	—
3061	750	20	38	3.0	80	4,000	5	150	15	—	500	20	—
3062	1,500	20	75	1.0	50	—	3	40	15	—	30	—	—
3063	1,000	40	25	15.0	200	700	1,000	200	100	25	80	—	—
3064	2,000	25	80	3.0	100	3,000	10	150	70	—	250	15	—
3065	2,000	60	33	3.0	150	1,500	300	60	100	—	50	10	—
3066	1,500	30	50	2.0	60	1,500	20	400	150	—	100	8	—
3067	2,000	25	80	5.0	100	1,200	45	200	30	—	250	—	—
3069	750	40	19	0.2	70	100	5	20	20	—	200	—	—
3070	300	40	8	1.0	50	3,500	5	100	5	—	10	20	—
3071	400	25	16	1.0	30	500	—	5	10	—	25	—	—
3072	400	40	10	0.8	50	500	40	70	10	—	200	—	—
3074	750	30	28	5.0	100	1,500	200	30	15	10	20	10	—
3075	300	55	6	0.5	45	400	20	20	2	—	10	—	100
3076	1,000	30	33	5.0	150	500	100	100	120	10	20	—	250
3077	400	15	27	15.0	70	7,000	20	10	35	20	—	100	400
3078	600	25	24	1.0	250	2,500	2	60	30	—	20	10	150
3079	500	40	12	0.5	60	1,000	3	250	8	—	60	3	—
3080	600	20	30	3.0	100	3,000	50	65	10	—	10	20	250
3081	400	50	8	0.7	45	600	2	35	10	—	300	—	—
3082	500	30	17	0.3	150	700	20	100	40	15	80	5	100
3083	500	25	20	0.2	50	100	1	100	20	—	60	—	100
3084	400	20	20	1.0	50	400	40	150	60	5	40	—	—
3085	300	20	15	1.0	60	300	20	15	5	—	—	—	—
3086	400	30	13	2.0	60	200	30	40	50	5	70	—	—
3087	400	15	27	2.0	80	3,000	45	25	25	—	—	30	200
3088	500	25	20	3.0	80	2,500	50	70	15	—	—	40	—
3089	1,300	40	32	1.5	200	200	200	8	200	20	70	5	200
3090	600	30	20	4.0	100	600	100	500	100	10	10	—	—

第 III-7 表 (つづき)

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu (%)	Pb	Zn	Ag	Mo	Mn	Bi	Mg	Cd	As
3091	700	40	18	3.0	100	300	15	2,000	60	7	30	—	—
3092	500	40	12	2.0	80	300	20	60	50	—	250	—	—
3093	1,000	50	20	2.0	50	30,000	7	250	700	—	450	40	—
3094	1,000	30	33	1.5	200	200	7	2,000	40	20	10	—	150
3095	1,000	35	30	1.5	500	1,000	100	150	70	50	30	—	—
3096	1,000	40	25	1.0	80	1,500	10	200	60	—	100	8	—
3097	500	30	17	3.0	70	200	20	300	50	—	60	—	—
3099	850	30	28	2.0	300	600	20	100	50	—	250	—	—
3100	350	35	10	4.0	60	300	100	200	50	—	70	—	—
3101	500	20	25	3.0	70	500	30	100	30	—	60	—	—
3102	1,000	40	25	1.0	70	200	15	45	30	—	60	—	150
Chalcopyrite													
3044	80	10	8	M	50	1,500	15	20	80	—	2,000	8	—
3058	10	10	1	M	50	30,000	10	—	200	—	2,000	500	—
Bornite													
3073	150	100	2	M	1,500	8,000	5	—	100	70	100	70	200
Sphalerite													
3058	15	10	2	1.0	20	M	10	—	—	—	60	3,000	150
Magnetite													
3009	40	30	1	0.005	80	350	400	5	350	2,500	2,000		
3022	5	100	0.1	0.005	80	400	1,000	10	300	1,500	1,500		
3073	40	150	0.3	0.02	60	200	40	—	500	400	1,500		
3091	40	30	1	0.15	40	200	200	70	1,000	1,500	2,500		
3094	80	15	5	0.07	60	100	200	100	600	1,000	500		
3096	40	15	3	0.007	30	100	100	—	350	1,500	300		
3099	40	8	5	0.15	70	250	100	—	600	800	2,500		
							Cr			V			

示されている。この図で金砂新鍾を他の金砂鍾から区別して図示してあるのは、採取した試料が上位レベルのものであるためである。前項で述べたように、金砂鍾の上位レベルは、鉍体の形態が金泉グループと類似しており、下位レベルよりも変成度は若干弱いと考えられる。第 III-15 図でも示されているように、金砂新鍾の試料(金砂鍾上位レベルの試料)は、とくに Co, Co/Ni に関して、他の金砂鍾(金砂鍾下位レベル)の試料とは若干異なっており、金泉グループに近い。

Co, Ni 以外で検出されている元素は黄鉄鉍試料中に混在する他の鉍物に関係している部分が大きいと考えられるので、それらのデータを単純に比較するのは問題である。もし、硫化鉍物間の量比が、硫化鉍物と珪酸塩鉍物との分離操作を通じて、それほど変化しなかったもの

とすれば、硫化鉍物間の量比をも考慮した鉍石試料のデータとしてこれらの分析データを比較することができる。この立場から第 III-15 図の各微量元素データを検討すると、各鉍体グループはそれぞれ特徴を示している。例えば、同じ鉍体形態(彗星型)をとる金砂鍾下部と新泉鍾は Cd の検出頻度と検出量が、“金泉型”の鉍体に比較して高いことが示されている。Cd は主として閃亜鉛鉍に関係するので、これらの鉍体は閃亜鉛鉍の存在量または存在頻度が比較的高いことを意味している。金泉グループの各鉍は Pb の検出量がやや低いことで他の鉍体と区別される。この Pb 検出量に関しては、同じ“金泉型”の金砂鍾上位レベル(ここでは金砂新鍾)は“金砂型”の各鉍体のそれと類似している。Pb は方鉛鉍として存在するのか、または方鉛鉍以外の鉍物に含有されて

いるのかは不明であり、いずれにしても、顕微鏡観察で方鉛鉱を検出する可能性を有するほどの量ではない。第 III-15 図には示していないが、新泉鍾にのみ Ba が高濃度で検出された。Ba は重晶石または毒重石として存在することが考えられるが、佐々連鉱床ではそれら鉱物の存在は知られていない⁷⁾。脈石鉱物として方解石がしばしば見いだされるので、Ba も炭酸塩鉱物の中に存在しているのかもしれない。

金泉鍾、金剛鍾および金立鍾の間は鉱染状鉱で結ばれている。これら鉱染状鉱および鉱体の盤際にしばしば存在する低品位の縞状鉱から分離した黄鉄鉱のデータも第 III-15 図には含まれている。これら低品位鉱のデータだけを抜き出して高品位鉱のそれらと比較してみると、いわゆる“金泉型”の鉱体においては両者にほとんど差がなく、“金砂型”の鉱体では低品位鉱中に Ni 含量がより高く、Co/Ni 比が低いものが多い。このような緻密塊状鉱と縞状鉱との間に認められる Co/Ni 比の差異はかなり一般的である。

前項でも記述したように、金砂型の鉱体は金泉型の鉱体より強く変成されていると考えられている。鉱床の形態および黄鉄鉱粒子の粗大はこのことに起因していると思われる。黄鉄鉱の粒子が粗大になるのは、広域変成による再結晶作用が進むからで、黄鉄鉱中の Co および Ni 含量および Co/Ni 比はこの再結晶によって影響を受けることが考えられる。その変化は第 V 章で詳述するが、Co も Ni も黄鉄鉱から除去される方向へ向かう。しかし、Co と Ni で除去され易さに差があり、Ni の方が Co よりも早く排出されると考えられる。したがって、黄鉄鉱中の Co/Ni 比は再結晶の程度とともに増加するものと考えられる。

このような観点から第 III-15 図を検討すると、Co/Ni 比の頻度分布図は上述の予想とは全く逆の傾向を示している。金泉系の各鉱体の黄鉄鉱は含銅硫化鉄鉱床にほぼ平均的な Co および Ni 含量を示しているのに対して、金砂系の各鉱体および新泉鍾の大部分の黄鉄鉱は含銅硫化鉄鉱床としては低 Co 含量のグループに属している。Ni の頻度分布にはこの両者にそれほどの差はないので、Co/Ni 比には Co 含量のこのような差異がそのまま反映しているのであるが、この Co 含量の差は鉱床形成時の鉱質の差に因るものと考えられる。

元来、変成度と Co/Ni 比との関係を求める場合は変成前の Co/Ni がほぼ同程度であって、被むった変成作用の程度が異なる黄鉄鉱を比較することが必要である。

7) 後述の新宮鉱床および細原鉱床には重晶石の存在が知られている(堀越敏, 1958)。

もし上述のように、鉱床形成時にすでにこれらの含量に差があったとすれば、変成度の低い方の金泉系鉱体の黄鉄鉱の Co/Ni 比が、より変成度の高い金砂系のそれより大きな値を示したとしても不思議ではない。

先にも述べたように、金砂各鍾の下位レベルは上位レベルよりも強く変成を受けている。ここでは、金砂新鍾の試料は上位レベルより採取したものであり、金砂本鍾および金砂上鍾の試料は下位レベルより採取したものである。これらの試料の間には Co 含量に上述のような大差はなく、これら間で変成度との関連を検討することは意義があると思われる。第 III-15 図に示されているように、この両グループには Co 含量の頻度分布になおかなりの差があるにもかかわらず、Co/Ni 比は全体としてほとんど差がない。さらに、これらのデータから縞状鉱のデータを除いて比較すると、今度は下位レベルの試料に Co/Ni 比の高いものの頻度が多い結果が得られる。このことはおそらく変成度と関連しているものと考えられる。

第 III-7 表には磁鉄鉱、黄銅鉱、斑銅鉱、閃亜鉛鉱のデータが示してある。しかし、これらの鉱物は黄鉄鉱ほどの分離精度はなく、分析データだけから判断しても、かなりの量他種鉱物の混在が推定できる。しかし、同じ試料の黄鉄鉱その他の他種鉱物のデータと比較すると、それぞれ特徴を持っていることが認められよう。

III.5 新宮鉱床

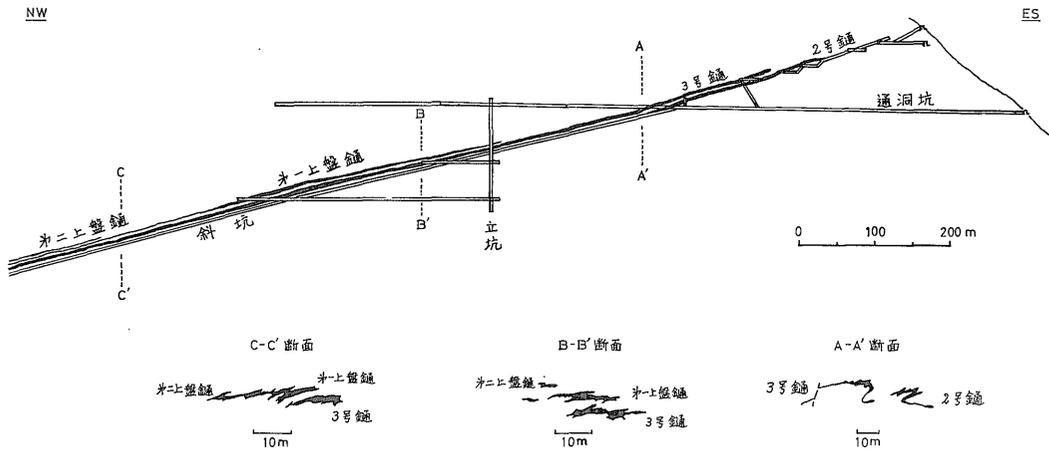
新宮鉱床は川口層中に見いだされた鉱床で、四国中央部に多数存在する含銅硫化鉄鉱床のうち、最も下位層準に胚胎する鉱床の一つである。したがって、この種の鉱床が同成鉱床であり、また堆積後地層の逆転は行われていないと仮定すれば、この地域では最も早期に形成した鉱床ということになる。

また、前節で述べたように、四国中央部では下位層から上位層へ順次変成度が増加していくことが明らかにされており、新宮鉱床は、したがって、この地域の鉱床の中で最も低変成度の鉱床である。

新宮鉱床の鉱石に微量元素上の特徴が現われるとすれば、このような観点からも検討されるべきであろう。

III.5.1 地質・鉱床の概略

新宮鉱床付近の地質については前節の佐々連鉱床付近の地質図(第 III-13 図)に示されている。光野(1953)および小島ほか(1956)は新宮鉱床の胚胎する層準を三繩層群下部層の下端としているのに対して、土井(1961, 1964)は、前節の地質図で表現されていると同様に、さらに下位層準の川口層であるとしている。小島ほかは三繩層より下位の小歩危・川口・大歩危の各層中には鉱



第 III-16 図 新宮鉱床の断面図 (土井, 1964 による)

Profiles of the Shingu deposits (after Doi, 1964).

床が見いだされていないと述べているので、新宮鉱床の胚胎層準が三縄層下端であっても川口層であっても、この地域の最下位層準の鉱床であることには変わりがない。ここでは、土井の詳細な調査研究結果に基づいて、吉野川層群の下部層群の一員である川口層を新宮鉱床の胚胎層準とする。

川口層は、前述したように、砂岩片岩を主とする大歩危層と小歩危層とに挟まれており、黒色片岩・緑色片岩・砂質片岩の互層からなっている。この緑色片岩中にいずれも小規模な鉱床がいくつか知られており、その中の代表的なものが新宮鉱床である。

新宮鉱床は薬師背斜の北翼部に位置する。この付近の地層の走向は N40-80°E、傾斜 14-30°NW で、線方向

は N40-70°W、落しは 14-30°W である。新宮鉱床の鉱体の落しの方向 (N50°W、落し 14°W) はこの線方向と一致する。

鉱体は露頭のある 2 号鍾から出発し、その上盤 3m 付近の潜頭の 3 号鍾を主体とし、地表からの距離が延びるにつれて下盤側の鉱体が劣化し上盤側の鉱体が肥大優勢になる傾向を示している。鉱体は 2 号鍾、3 号鍾、第 1 上盤鍾、第 2 上盤鍾、第 3 上盤鍾および新光鍾の 6 鉱体の存在が知られている。いずれも、走向延長に比べてその傾斜延長が長いことが特徴で、竿状の形態をしている (第 III-16 図)。各鉱体はそれぞれ雁行状に配列しており、鉱床付近の母岩は著しい層内褶曲を示している。このような地質構造から、もともとは一連のものであった

第 III-8 表 新宮鉱床の分析試料の採取位置

Locality of analyzed samples from the Shingu deposits.

Sample No.	Locality	Orebody	Remarks
3001	坑口より 950 m (21井)	第一上盤鍾	緻密塊状鉱
3002	" "	"	鉱石中の磁鉄鉱脈
3003	坑口より 1,430 m (56井)	"	緻密塊状鉱
3004	" "	"	黄鉄鉱-赤鉄鉱-石英の綫状鉱
3005	坑口より 1,300 m (48井)	第二上盤鍾	45 cm 幅の鉱体の上盤際塊状鉱
3008	坑口より 1,270 m (47井)	第一上盤枝鍾	鉱体周縁部で低品位鉱
3009	" "	第一上盤鍾	緻密塊状鉱、高品位部の鉱石
3010	坑口より 1,280 m (48井)	"	母岩に接している部分の塊状鉱
3011	" "	"	3号鍾に近い部分の塊状鉱
3012	" "	3号鍾	第一上盤鍾に近い部分の塊状鉱
3013	坑口より 540 m (5井)	2号鍾	緻密塊状鉱、鉱体の幅は 50 cm
3020	坑口より 530 m (5井), 通洞坑	新光鍾?	ごく小規模な鉱体の塊状鉱
3022	坑口に近い露頭	2号鍾	

第 III-9 表 新宮鉱床の鉱石鉱物の微量元素成分 (Cu を除き, 単位 ppm)
Minor elements in minerals from the Shingu deposits (in ppm, except Cu).

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu (%)	Pb	Zn	Ag	Mo	Mn	Bi	Mg	Cd	As
Pyrite													
3001	350	15	23	0.5	100	7,000	5	55	30	—	25	15	—
3002	750	25	30	1.0	200	5,000	10	40	15	—	800	25	—
3003	300	10	30	1.0	150	700	5	40	50	—	100	—	—
3004	200	20	10	0.3	250	2,000	8	20	250	—	300	—	—
3005	550	20	28	2.0	200	4,000	7	150	15	—	200	15	—
3008	300	30	10	0.7	150	2,000	3	—	100	—	250	—	—
3009	700	20	35	5.0	500	2,500	50	100	40	—	150	20	—
3010	150	80	2	1.0	100	1,500	7	20	25	—	25	—	—
3011	200	70	3	3.5	250	1,500	20	150	75	—	200	—	—
3012	250	100	3	3.0	200	1,500	20	150	45	—	50	—	100
3013	150	25	6	0.3	150	1,000	20	7	100	—	150	—	—
3020	700	25	28	4.0	700	400	50	100	250	—	700	—	—
3022	200	100	2	0.3	2,500	30,000	20	250	700	—	2,500	200	—
Magnetite													
3002	100	10	10	0.7	60	1,000	2	40	50	—	10,000	—	—
													Cr V
													150

鉱床が鉱床生成後の褶曲運動によって小複褶曲部に集積された結果, このような形態になったものと推察される。

鉱石は黄鉄鉱と黄銅鉱からなる緻密塊状鉱で, ときに磁鉄鉱の小脈によって切られることがある。鉱体と上盤との境界部に黄鉄鉱・赤鉄鉱・石英からなる縞状鉱石が存在することがある。

III. 5.2 黄鉄鉱中の微量元素

新宮鉱床での試料の採取位置およびそれらの分析結果をそれぞれ第 III-8 表および第 III-9 表に示した。新宮鉱床は比較的小規模な鉱床であり, 試料採取時にはかなり採掘が進んでいたこともあって, 採取し得た鉱石試料の数はわずか 13 にすぎなかった。これらの試料は 2 号鍾の露頭試料を含み, 各鉱体から採取している。しかし, 前述したように, 各鉱体はもともと一連の鉱体が著しい層間褶曲運動のために分離したものと考えられるので, 分析データは一括して第 III-17 図に頻度分布図として表わした。実際, 露頭試料が Pb, Zn に富んでいるほ

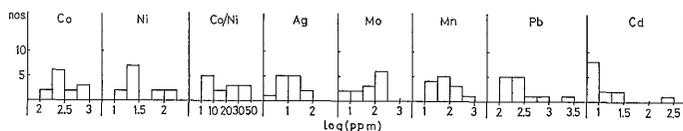
かは各鉱体別あるいはまた坑口からの距離による系統的な変化は認められない。

付近に存在する同種鉱床の佐々連鉱床のデータと比較すると, 新宮鉱床の黄鉄鉱は Co 含量がかなり低いことおよび Pb の検出量が多いことなどが特徴としてあげられる。

III. 6 白滝鉱床

白滝鉱床はわが国の層状含銅硫化鉄鉱床のうち最も変成度の高い地域に胚胎する鉱床の一つである。鉱床も母岩とともに変成を受けていると考えられるので, わが国で最も強い動力変成作用を被った鉱床である。

動力変成作用によって既存の結晶は再結晶する。再結晶のメカニズムは必ずしも明確に解明されているわけではないが, 周囲の同一鉱物を食って結晶粒子はしだいに成長し, 粗大化することが知られている。この再結晶の際に, もとの結晶中に含まれていた微量元素がどのように挙動するのかを調べることは地球化学的にきわめて興味ある問題であり, 白滝鉱床のデータはこのような観点



第 III-17 図 新宮鉱床産黄鉄鉱中の微量元素頻度分布図
Frequency distribution of minor elements in pyrites from the Shingu deposits.

からとくに重要な意味を持っていると考えられる。

III. 6. 1 地質・鉱床の概略

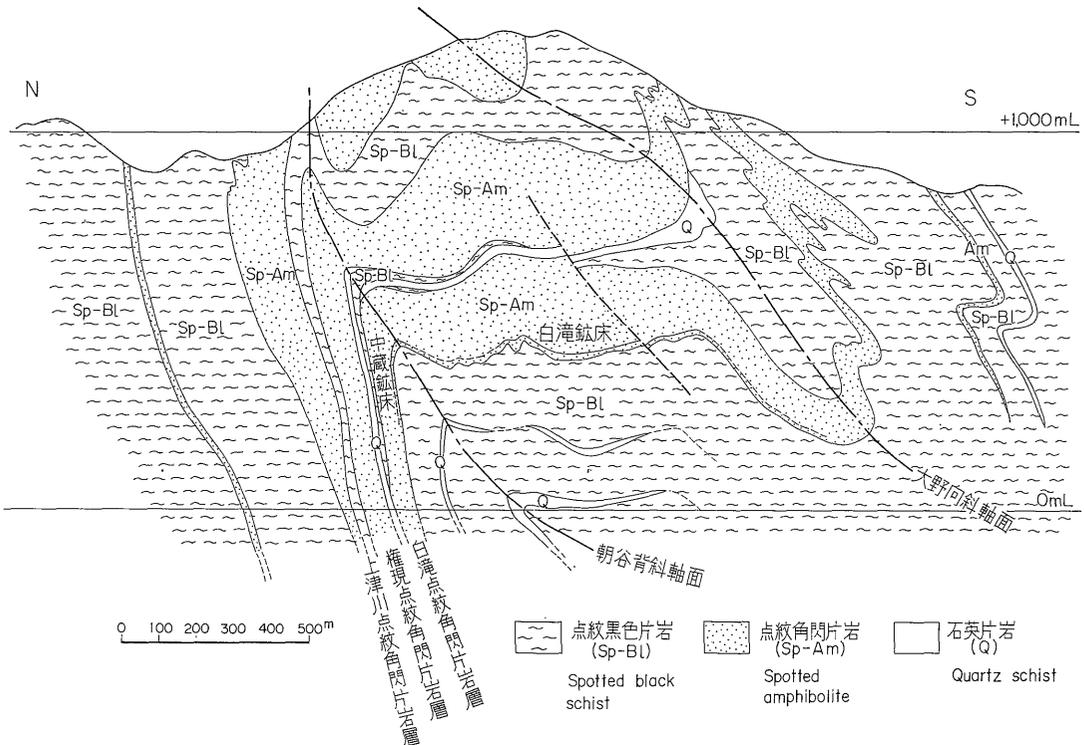
白滝鉱床付近の地質については秀 (1954) および竹田 (1960 a) によって詳細に調査研究されており、鉱床の胚胎層準は、第 III-13 図にも示してあるように、三繩層上部層であることが明らかにされている。三繩層のすぐ上位で、この地域の最上位層に当たる大生院層には鉱床の存在は知られていないので、白滝鉱床はこの地域で最も上位の鉱床の一つであるといえる。

第 III-18 図は白滝鉱床付近の南北断面図 (鉱業所資料) である。この付近の三繩層上部層は点紋 (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 角閃片岩層の下部に位置している。同一層準に、図に示してある中蔵鉱床のほか、白髪山鉱床および大野鉱床西坑、さらにいくつかの露頭の存在が知られている。

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している (竹田, 1960 a)。わが国の含銅硫化鉄鉱床を胚胎する地層のうち、最も高圧の変成作用を受けた岩相である。したがって、鉱床も母岩と一緒に変成されたとすれば、わが国の同種鉱床のうち、最も高度の変成作用を受けた鉱床であることになる。

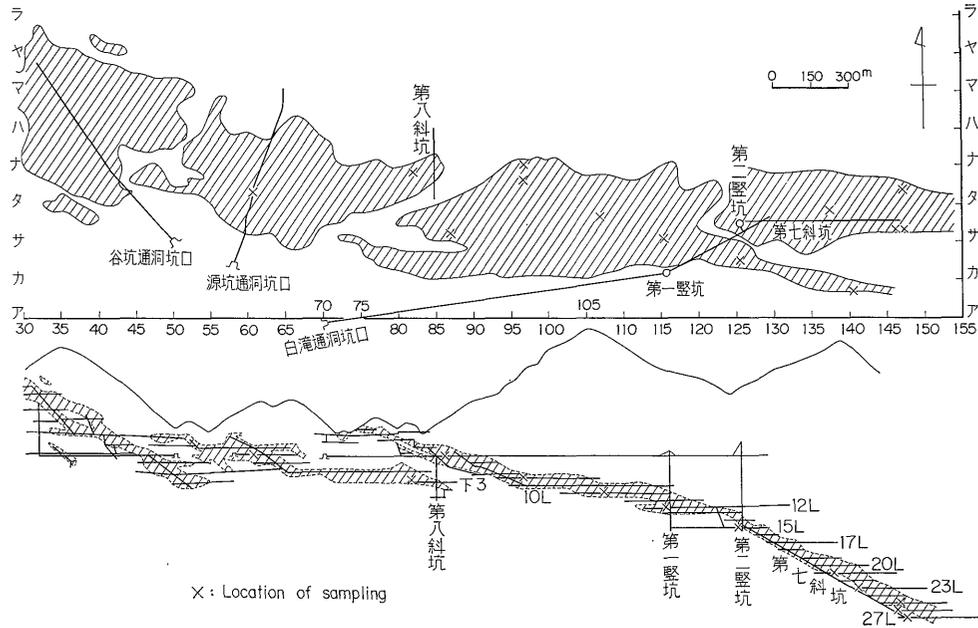
第 III-19 図は鉱床の採掘跡を平面上および東西断面上に投影した図である。全体としては東西方向に 4 km 以上連続し、南北方向の幅は 300-800 m, 平均 500 m である。ただし、鉱床周辺の褶曲は著しく、褶曲による縮みを引き伸ばしたとすると、鉱床の幅は 1.5-3 倍となり、その平均は約 1 km と見積られている (竹田, 1960 b)。鉱体の厚さは膨縮が著しく、最大 6 m に達した所もあったといわれているが、一般には 30 cm-1.5 m の範囲である。

鉱体は採鉱上、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。



第 III-18 図 白滝鉱床付近の南北地質断面図 (鉱業所資料)

N-S geologic profile of the Shirataki mining district.



第 III-19 図 白滝鉱床鉱体平面および東西断面投影図
Plain and vertical projections of the Shirataki deposits.

鉱石は塊状鉱・鉱染状鉱・ハネコミ鉱に分類できる。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・赤鉄鉱などの酸化鉄鉱物を伴うことがある。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。これらの鉱石の脈石鉱物は緑泥石・石英・角閃石・柘榴石・方解石・緑簾石・白雲母である。

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・四面銅鉱などがハネコミ鉱などに存在し、YAMAOKA (1957) によれば自然ビスマスもみいだされている。また、島田ほか (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。

III. 6. 2 鉱石鉱物中の微量元素

分析に供した試料の採取地点は第 III-19 図および第 III-20 図 a~l に示した。鉱体は平面投影図上で 30m スパンの升目を作り、東西方向には東側から通し番号で、南北方向では南側からアイウエオ順に呼ばれており、その組み合わせで位置が決められる。第 III-20 図の記号はそうようにして決められた位置を表わし、それぞれ第 III-19 図の採取地点に対応する。また、第 III-20 図中の番号

は第 III-10 表の試料番号の下 3 桁の通し番号である。

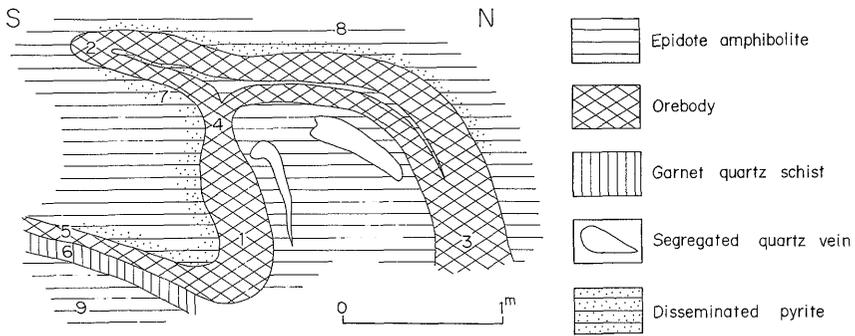
第 III-10 表に白滝鉱床の黄鉄鉱、その他の鉱石鉱物、脈石鉱物、母岩の分析結果を示した。

鉱体の各試料採取地点ごとに黄鉄鉱中の Co および Ni 含量および Co/Ni 比の平均をとり、鉱体平面投影図に図示したのが第 III-21 a, b, c 図である。対数値を用いていない Co/Ni 比の値は多少ばらつくが、Co と Ni の値は鉱床全域でほぼ均質であることを示している。

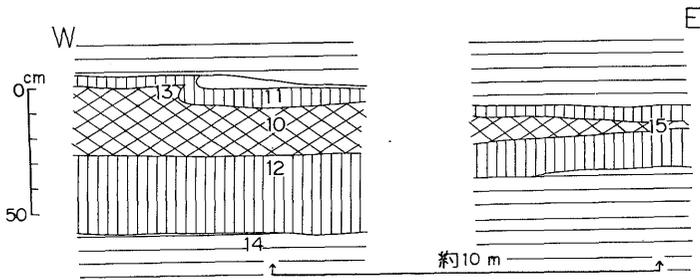
また、鉱床の下部で坑道沿いに試料を採取した図 (第 III-20 l) を用いて、鉱床の走向方向と傾斜方向での変動を示したのが第 III-22 図である。この図においても黄鉄鉱の Co および Ni 含量の変動幅は、分光分析の精度を考慮すれば、かなり小さいことを示している。比較のために Ag 含量の変動も示してあるが、この場合は非常に大きく変動している。このことは黄鉄鉱試料における Ag の存在状態が Co や Ni の場合とは異なっていることを暗示している。

第 III-23 図は鉱床の上盤、下盤を含めた模式柱状図に Co, Ni および Co/Ni 比の分析値の頻度分布を示した図である。Co は珪酸塩岩石に比較して黄鉄鉱中に極端に濃集することを明らかに示している。このような Co の分布とは対照的に、Ni は珪酸塩岩石と黄鉄鉱とでその含量にほとんど差は認められない。これらのことは Co

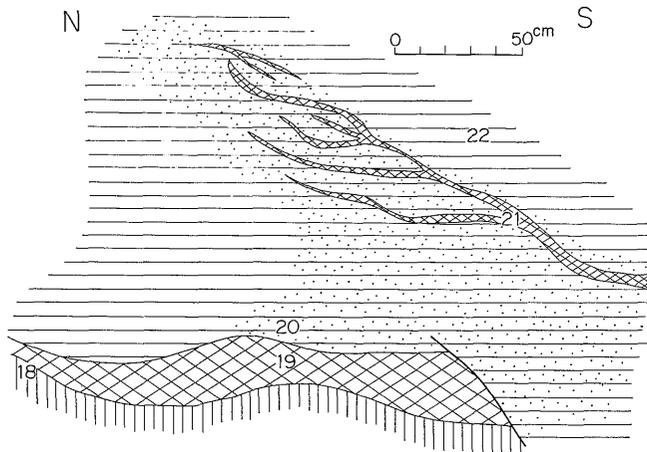
d. 第八斜坑下3, 782



b. 8L, 797-98

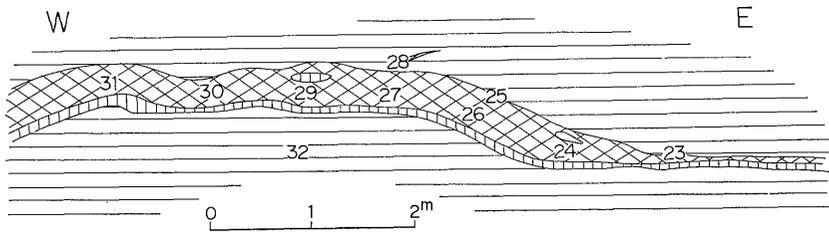


c. 10L, 7107S

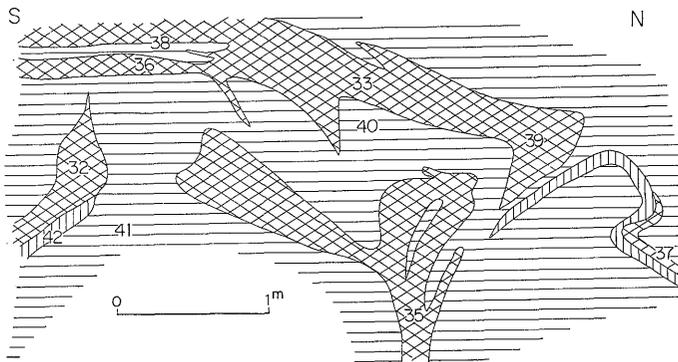


第 III-20 図 白滝鉱床試料採取位置図
Location of samples from the Shirataki deposits.

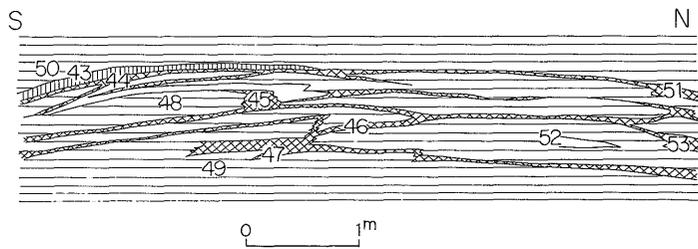
d. 12L, シ116



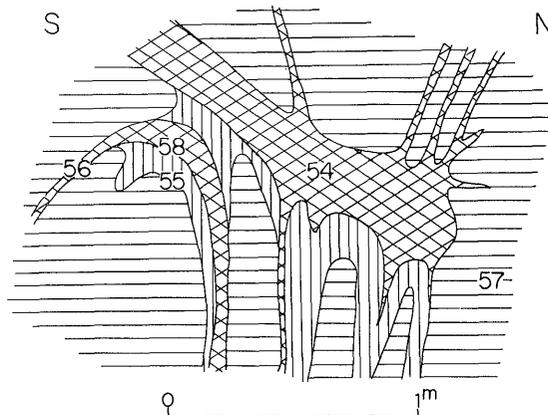
e. 21L, ヲ138



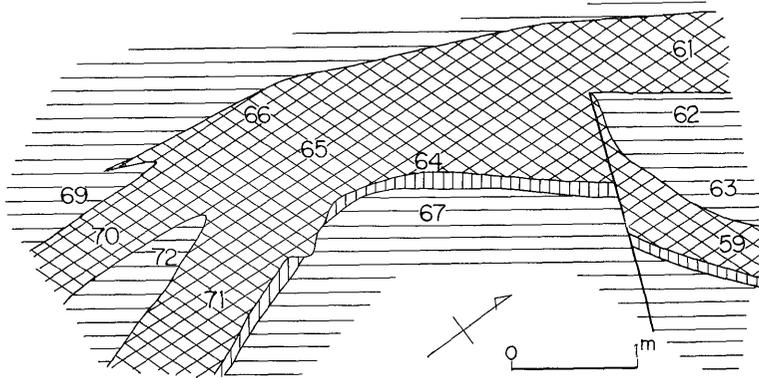
f. 23L, I141



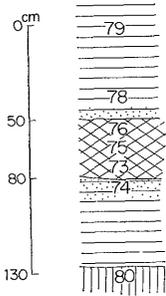
g. 15L, ㄥ126



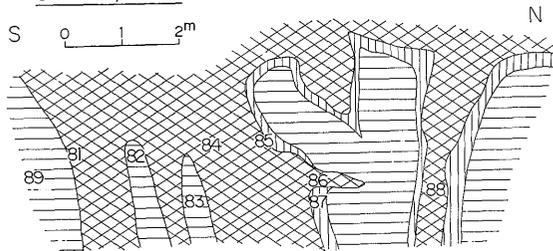
h. 25L, 〒148



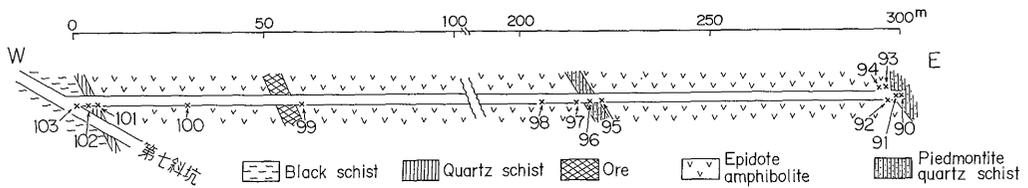
i. 26L, シ147



j. 27L, シ148

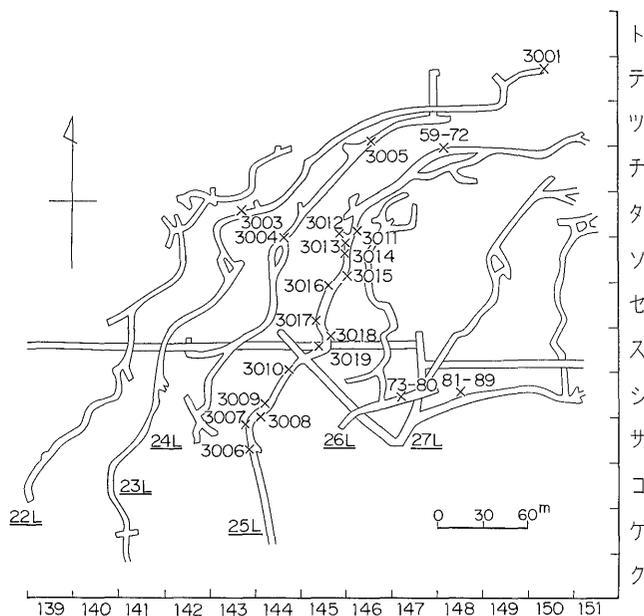


k. 23L, 立入



第 III-20 図

l. 白滝坑下部



第 III-10 表 白滝鉱床の鉱石鉱物および母岩中の微量元素 (Cu, Zn を除き, 単位 ppm)

Minor elements in ore minerals and country rocks from the Shirataki deposits (in ppm, except Cu and Zn).

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu(%)	Pb	Zn(%)	Ag	Mo	Mn	Bi	Mg	Ba	Cd
Pyrite													
6001	1,300	40	33	1	75	0.6	30	80	10	—	150	600	40 (As 150)
6002	850	120	7	0.5	40	0.1	8	80	2	—	70	150	7 (As 100)
6003	500	50	10	0.7	70	0.15	3	30	30	—	50	—	20 (As 150)
6004	1,700	65	26	4	75	0.6	50	200	15	—	150	1,500	30
6005	800	70	11	0.3	45	0.45	5	80	15	—	100	—	20
6007	1,000	140	7	0.2	75	0.07	3	3	30	—	1,500	100	—
6010	1,100	55	20	3	45	0.05	30	250	25	—	400	—	—
6013	550	50	11	0.2	25	0.1	10	150	15	—	250	—	—
6015	1,100	55	20	3	35	0.07	50	75	35	—	500	—	—
6016	750	75	10	5	30	0.2	100	100	20	—	150	—	15 (8L, テ97)
6017	2,000	100	20	6	35	0.05	80	400	10	—	100	—	— (0L, シ88)
6019	550	55	10	1.5	30	0.7	5	100	40	—	100	500	75
6021	1,200	100	12	5	60	0.5	40	40	25	—	600	—	20 (As 350)
6023	2,500	100	25	4	1,000	0.65	80	35	350	—	1,500	—	40 (As 150)
6024	1,500	35	40	15	100	0.6	80	50	150	—	80	400	50 (As 150)
6025	1,000	40	25	8	100	0.2	1,500	50	100	25	35	500	15
6026	700	50	14	3	200	0.3	350	50	110	10	100	—	30 (As 200)
6027	1,000	50	20	3	350	0.6	80	20	130	—	200	—	50
6028	800	45	18	7	150	0.1	500	450	50	10	50	250	5
6029	1,000	35	29	10	400	0.25	800	35	100	40	60	700	20
6030	1,100	45	24	7	250	0.2	350	80	60	8	50	1,000	15

地質調査所月報 (第 27 卷 第 5 号)

第 III-10 表 (つづき)

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu(%)	Pb	Zn(%)	Ag	Mo	Mn	Bi	Mg	Ba	Cd
6031	1,000	55	18	4	200	0.25	40	40	70	—	70	—	20
6032	2,000	45	45	15	80	0.1	20	60	20	—	40	—	10
6033	1,500	100	15	10	70	0.05	350	50	200	20	350	2,000	—
6035	1,100	100	11	3	70	0.05	80	40	50	10	80	200	10
6036	1,300	100	13	6	60	0.05	15	30	50	—	150	80	—
6038	1,400	100	14	6	100	0.04	15	40	40	—	500	250	—
6039	1,700	100	17	8	100	0.08	350	45	200	30	300	1,500	8
6044	3,500	80	44	5	30	0.1	100	100	20	—	100	—	10
6045	1,500	70	21	10	35	0.3	150	80	20	—	200	—	20
6046	3,000	60	50	3	35	0.65	40	200	20	—	300	—	50
6047	1,700	110	15	6	45	0.2	50	200	80	—	150	—	10
6048	4,000	180	22	2	50	0.5	200	70	200	—	1,000	—	20
6051	2,500	50	50	1	45	0.65	20	150	25	—	250	—	30
6053	2,000	100	20	5	50	0.1	50	150	60	—	100	—	15
6054	500	100	5	7	25	0.05	80	55	20	—	100	—	—
6056	600	130	5	7	30	0.06	80	65	150	—	400	—	5
6058	800	200	4	4	15	0.1	40	5	150	—	500	—	5
6059	1,000	40	25	0.2	80	0.1	30	75	20	—	300	—	—
6061	1,000	60	17	1.5	60	0.08	10	25	40	—	500	—	—
6064	800	50	16	1	80	0.08	7	30	20	—	100	—	—
6065	1,000	45	22	1	80	0.07	50	45	30	—	250	—	—
6066	1,100	55	20	1	100	0.03	20	75	30	—	100	—	—
6070	1,000	45	22	2	200	0.06	45	100	30	—	300	—	—
6071	1,200	50	24	1	150	0.04	30	150	30	—	200	—	—
6073	2,200	65	34	1.5	1,000	0.2	45	60	60	—	800	—	—
6074	700	50	14	2.5	2,000	0.3	50	35	1,500	—	2,500	—	15 (As 300)
6075	1,500	55	27	1	200	0.12	15	50	30	—	100	—	5
6076	600	60	10	4	300	0.25	50	40	30	—	50	—	15
6081	800	60	13	2	30	0.25	7	35	10	—	10	—	10
6083	1,000	40	25	4	80	0.15	3	15	6	—	20	—	—
6084	600	150	4	3	60	0.04	4	—	100	—	400	—	— (As 100)
6085	1,000	55	18	4	100	0.8	200	25	50	15	80	400	50 (As 350)
6086	400	20	20	15	150	0.5	1,500	25	150	30	200	800	60 (As 250)
6088	1,200	45	27	9	100	0.05	1,000	40	100	35	350	—	—
6108	600	140	4	7	40	0.08	80	15	30	—	300	350	5 (OL, ㊦61)
3001	700	100	7	3	25	0.04	100	30	15	—	150	—	—
3003	1,000	25	40	1	50	0.04	15	30	50	—	100	—	— (As 100)
3004	1,500	60	25	0.4	150	0.08	200	60	50	10	20	—	25 (As 200)
3005	1,200	30	40	15	50	0.08	100	30	50	—	250	—	5
3006	1,000	50	20	2	25	0.1	45	75	60	—	150	—	10 (As 150)
3007	800	60	13	0.25	40	0.15	10	20	10	—	30	—	35
3008	1,500	35	43	2	30	0.08	5	70	10	—	20	—	7 (As 100)
3009	1,300	25	52	4	200	0.3	300	25	80	20	35	—	30 (As 200)
3010	1,000	55	18	2	50	0.05	100	25	500	—	500	—	—
3011	1,400	75	18	1	60	0.01	30	25	20	—	150	1,000	—
3012	4,000	75	53	6	150	0.01	60	100	100	25	200	—	—
3013	800	40	20	0.5	150	—	5	8	25	—	150	—	— (As 150)

第 III-10 表 (つづき)

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu(%)	Pb	Zn(%)	Ag	Mo	Mn	Bi	Mg	Ba	Cd
3014	800	35	23	2	35	0.08	50	8	30	10	10	—	8
3015	1,000	150	7	3	30	0.01	45	25	30	—	50	—	— (As 100)
3016	1,000	60	17	2	50	0.03	20	7	20	—	250	—	—
3017	1,000	70	14	4	70	0.01	200	15	120	—	200	—	—
3018	2,000	55	36	2	45	0.15	200	25	100	—	150	—	25 (As 200)
3019	1,500	65	23	3	30	0.03	20	—	50	—	300	—	—

Bornite

6028	150	30	5	M	100	0.05	1,500	20	100	150	500	—	— (As 2,500)
6030	80	—	?	M	300	0.08	200	20	100	50	30	—	—
6037	100	40	5	M	80	0.07	2,000	60	80	150	1,000	400	15 (As 300)
6086	—	10	?	M	25	0.05	1,500	8	100	100	1,500	—	— (As 150)

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu(%)	Pb	Zn(%)	Ag	Mo	Mn(%)	V	Mg(%)	Ba	Cr
------------	----	----	-------	-------	----	-------	----	----	-------	---	-------	----	----

Magnetite

6010	70	35	2	0.1	60	0.03	3	15	0.03	1,000	0.06	—	200
6013	60	15	4	0.01	50	0.08	2	10	0.03	4,000	0.1	—	150
6015	100	70	1	0.3	50	0.05	3	3	0.05	600	0.075	—	100
6021	100	45	2	0.8	45	0.04	4	7	0.02	1,000	0.08	—	350
6027	80	500	0.2	0.06	50	0.05	—	—	0.35	3,000	0.08	—	8
6036	15	55	0.3	0.3	60	0.12	3	—	0.07	1,500	0.3	—	1,500
6054	100	50	2	1	80	0.04	5	15	0.02	2,000	0.03	—	250
6056	30	100	0.3	0.3	100	0.04	3	—	0.1	2,500	0.1	—	250
6058	25	55	0.5	0.01	60	0.04	4	—	0.05	1,500	0.07	—	300
6061	250	20	12	0.3	60	0.05	3	60	0.04	3,500	0.2	—	500
6066	120	25	5	0.3	80	0.07	3	—	0.04	800	0.1	—	200
6073	200	15	13	0.2	200	0.04	2	20	0.03	3,000	0.07	—	300
6074	20	80	0.3	0.005	50	0.06	—	—	0.05	3,500	0.05	—	—
6084	50	35	1	0.1	20	0.1	2	10	1	1,000	0.3	—	600

Gangue

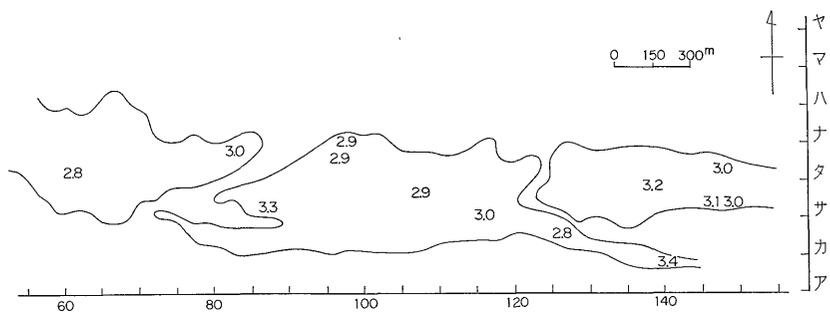
6004	70	20	4	2.5	30	0.7	5	30	0.1	250	0.7	3,000	70
6005	40	6	7	0.6	30	1.5	2	10	0.015	400	1	1,500	150
6007	6	50	0.1	0.2	20	0.15	—	—	0.1	10	5	100	50
6010	30	25	1	2	40	0.1	5	15	0.13	40	2	—	30
6028	50	150	0.3	4	25	—	15	—	0.05	350	1.5	—	200
6048	25	350	0.07	0.005	10	0.25	—	—	0.1	40	2	—	150
6074	7	80	0.09	0.04	40	0.02	—	—	0.3	400	4	—	30
6084	1	70	0.01	0.2	30	0.2	—	—	0.1	30	2	100	150

Epidote amphibolite

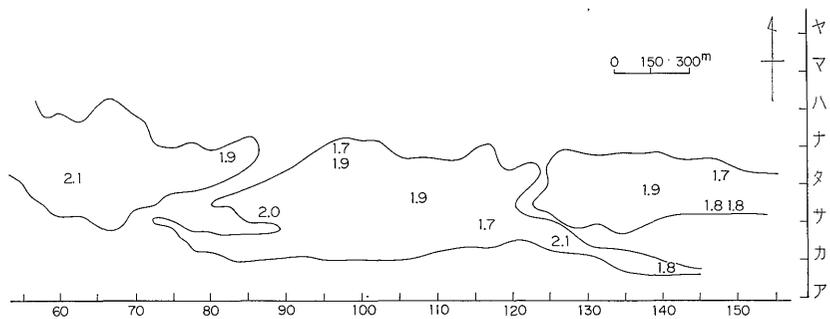
6008	100	120	0.8	0.03	15	—	1	—	0.07	35	5	—	100
6009	50	150	0.3	0.01	300	—	—	—	0.1	60	1	2,000	100
6014	40	120	0.3	0.2	—	—	5	—	0.1	40	2	—	60
6020	60	30	2	0.2	15	—	—	—	0.1	10	2	—	50
6022	60	120	0.5	0.3	25	0.02	—	—	0.1	20	3	—	100

第 III-10 表 (つづき)

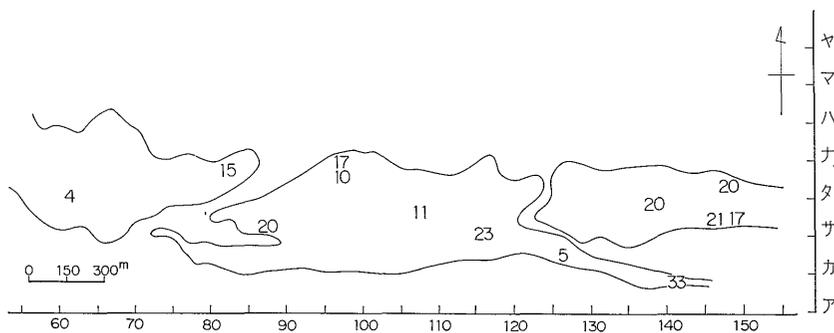
Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu(%)	Pb	Zn(%)	Ag	Mo	Mn(%)	V	Mg(%)	Ba	Cr
6032	40	200	0.2	0.06	50	0.01	—	—	0.15	100	5	500	150
6040	80	800	0.1	0.15	—	0.6	—	—	0.2	8	5	—	200
6041	80	60	1	5	40	0.6	3	10	0.15	25	1.5	100	60
6049	130	250	0.5	0.01	40	0.03	—	—	0.1	500	5	—	500
6050	60	70	0.8	0.5	30	0.08	2	—	0.1	50	2	350	50
6057	40	100	0.4	0.2	40	—	—	—	0.6	250	5	2,000	100
6062	50	100	0.5	0.05	350	0.02	—	—	0.15	50	2	200	80
6063	30	150	0.2	0.1	400	0.15	—	—	0.1	70	1	—	70
6067	60	200	0.3	0.03	80	—	—	—	0.1	200	4	—	150
6069	40	150	0.2	0.08	80	0.015	—	—	2	150	5	—	100
6072	70	80	0.9	0.8	60	0.2	2	—	0.08	400	0.15	350	25
6078	40	70	0.6	1.5	30	0.2	2	—	0.4	70	5	350	100
6079	70	130	0.5	0.005	—	—	—	—	0.1	8	5	—	100
6082	40	200	0.2	0.03	50	0.1	—	—	1	100	2	1,000	50
6089	35	150	0.2	0.02	200	0.2	—	—	0.25	60	2	200	150
6092	30	70	0.4	0.025	10	0.01	—	—	0.15	50	1.5	100	50
6094	40	200	0.2	0.07	20	—	—	—	10 ?	40	4	—	45
6095	80	200	0.4	0.01	10	0.01	—	—	0.1	1,200	1.5	—	200
6098	40	150	0.3	0.025	—	—	—	—	0.15	70	2	—	100
6099	40	100	0.4	0.04	—	0.015	—	—	0.2	100	2	—	50
6100	50	100	0.5	0.05	—	0.01	—	—	0.12	100	1	—	150
Quartz schist													
6006	20	80	0.3	0.1	50	0.04	—	—	2.5	30	1.5	2,500	—
6011	40	110	0.3	0.15	250	0.2	2	—	2.5	50	0.4	100	80
6012	60	5	12	0.3	80	0.3	2	50	0.025	100	0.25	—	—
6018	40	45	0.9	1	30	0.2	3	—	2.5	1,500	2	—	—
6042	70	400	0.2	0.3	50	0.05	—	—	1.5	1,200	0.3	100	25
6043	30	250	0.1	0.2	20	0.015	—	—	10 ?	40	1	—	15
6052	120	100	1	2	30	0.6	3	5	0.3	50	1.5	350	80
6055	30	200	0.2	0.2	25	0.05	2	—	10 ?	25	2	—	40
6080	25	170	0.1	0.01	50	—	—	—	20 ?	80	0.4	—	—
6087	30	150	0.2	0.35	100	0.01	—	—	0.1	60	1.5	250	100
6091	15	40	0.4	0.01	40	—	—	—	0.2	250	0.5	2,000	50
6093	50	80	0.6	0.025	—	—	—	—	0.1	70	1.5	—	60
6101	40	15	3	0.8	—	0.01	—	—	0.03	7	0.07	250	20
6102	20	100	0.2	0.015	40	—	—	—	0.5	250	4	1,000	100
Piedmontite schist													
6090	10	40	0.3	0.035	20	—	—	—	0.2	1	0.4	100	20
6096	25	50	0.5	0.003	100	—	—	—	0.8	20	30 ?	2,500	35
Chlorite schist													
6097	50	250	0.2	0.025	—	—	—	—	0.25	30	4	350	50
Black schist													
6103	15	60	0.3	0.01	40	—	—	—	0.3	150	4	1,000	100



(a) コバルト (log (ppm))
Cobalt in log (ppm)

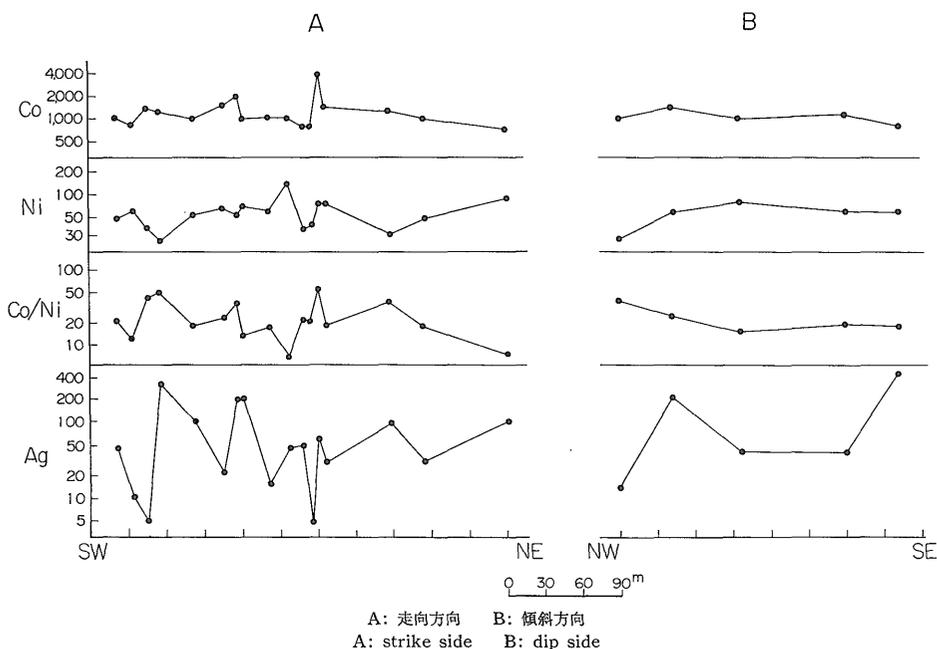


(b) ニッケル (log (ppm))
Nickel in log (ppm)

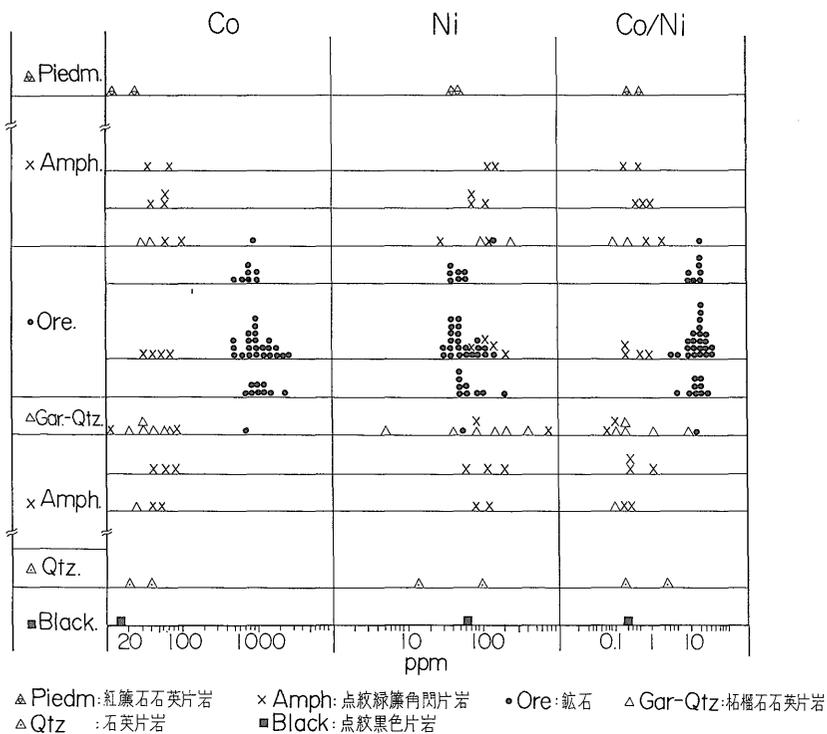


(c) コバルト/ニッケル比
Cobalt/nickel ratio

第 III-21 図 白滝鉱床における黄鉄鉱中の Co, Ni, Co/Ni 比の分布
Distributions of Co, Ni and Co/Ni ratio in pyrites in the Shirataki orebody.



第 III-22 図 白滝鉱床下部の黄鉄鉱中の微量元素変動図
Strike and dip side variations of minor elements in pyrites from the lower part of the Shirataki mine.



第 III-23 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 various stratigraphic units of the Shirataki mine district.

と Ni の地球化学的特性の違いを暗示するものと考えられる。すなわち、Co は親鉄元素としての性格が卓越しているのに対して、Ni は親鉄および親石の両性格を合せ持っていることを示しているものと思われる。第 III-23 図において、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 と 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まで統計的にほとんど差が現われてこない。また、鉱床の上盤と下盤の同種の母岩を比較しても、第 III-23 図に示した Co, Ni に限らず他の元素についても、なら系統的な差異は認められない。以上のように、白滝鉱床においては、狭い地点においても、比較的広い範囲においても、黄鉄鉱の Co および Ni 含量は著しい均質性を示している。

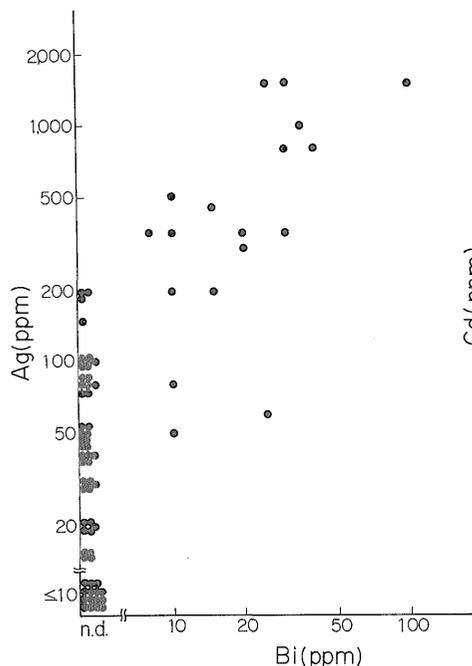
第 III-22 図にもその一部の分布状態が示してあるように、白滝鉱床の黄鉄鉱の Ag 含量はバラツキが大きい。概して、Cu 含量の高い試料に Ag の検出量が高い。このことは混在する銅鉱物中に Ag が存在しているようにも思わせるが、それにしても Ag と Cu の相関係数 ($r=+0.54$) は必ずしも高くない。そこで、むしろ Ag は単独鉱物として存在し、その鉱物が銅鉱物と共生する場合が多いことを示しているとする方が考え易い。竹田

(1960 b) 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、顕微鏡観察からの成因的検討を行っている。それによれば、これらの銀鉱物は銅鉱物(輝銅鉱・斑銅鉱)に密接に伴われてはいるが、それらは固溶体の離溶によって形成したものではなく、銅鉱物中に細脈状に存在する自然銀と、銅鉱物と自然銀との反応によって生成した輝銅銀鉱である。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 III-24 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 ($r=+0.74$)。このことと銀鉱物の産状とから、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。

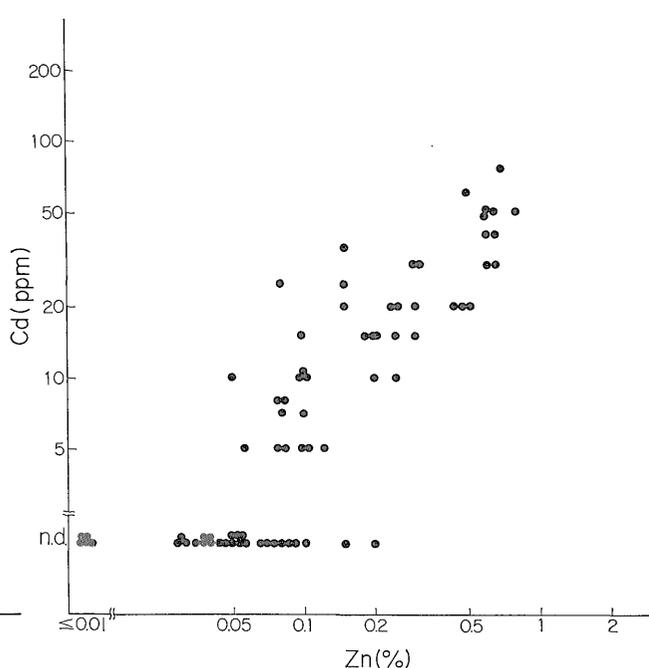
Cd は Zn と地球化学的挙動が類似し、閃亜鉛鉱など亜鉛鉱物中に濃集することが知られている。白滝鉱床の黄鉄鉱で検出された Cd は Zn とかなり密接な相関関係にあり ($r=+0.84$, 第 III-25 図)、黄鉄鉱試料中に混在する亜鉛鉱物に含まれていることを暗示している。

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 III-26 図で明らかかなように対数正規分布を示す。脈石鉱物や母岩の珪酸塩にはほとんど検出さ



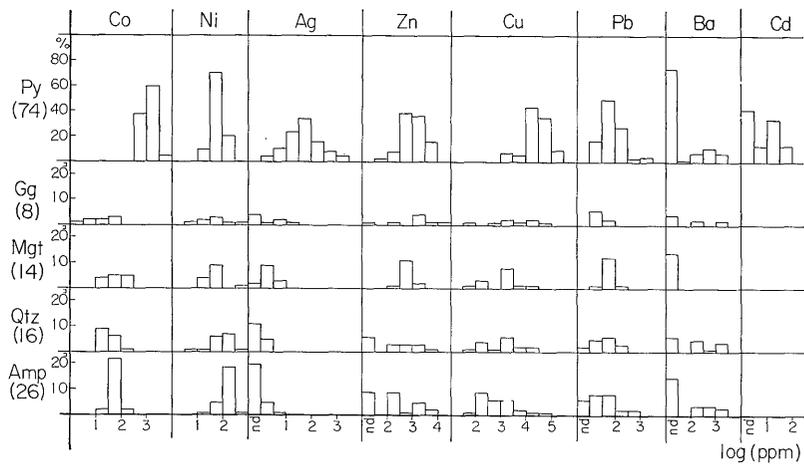
第 III-24 図 白滝鉱床の黄鉄鉱中の Bi と Ag の関係

Relation diagram between Bi and Ag contents in pyrites from the Shirataki mine.



第 III-25 図 白滝鉱床の黄鉄鉱中の Zn と Cd の関係

Relation diagram between Zn and Cd contents in pyrites from the Shirataki mine.



Py: 黄鉄鉱, Gg: 脈石鉱物, Mgt: 磁鉄鉱, Qtz: 石英片岩,
第 III-26 図 白滝鉱床の鉱石鉱物および

Frequency distributions of minor elements in pyrite (Py), gangue (Gg), magnetite (Mgt),

れない。黄鉄鉱試料に混在していると考えられる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ところ、Cu, Pb, Zn, Mg, Mn に対する値はそれぞれ、0.10, -0.01, 0.26, -0.04, -0.12 であった。これらの結果は Mo とこれらの元素、あるいはまたこれらの元素を主成分とする鉱物との間に全く関係がないことを表わしている。一方、Co や Ni ほどではないが、各試料採取地点の一連の試料における均質性は著しい。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。

Mn は白滝鉱床の下盤の石英片岩（場所によっては上盤にくることもある）にとくに高含量である（第 III-26 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がかなり高 Mn 含量であることも、この推定の裏付けとなっている。

黄鉄鉱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。

第 III-26 図は各鉱石鉱物および各岩石の分析結果を頻度分布にまとめたものである。黄鉄鉱以外は分析数が少ないので、縦軸は個数をとってあるが、それぞれ含有微量元素に特徴をもつことが示されている。脈石および磁鉄鉱は鉱石から分離したもので、黄鉄鉱・黄銅鉱などの硫化鉱物かなり混在しているため、それらに由来する元素も多く検出されるが、例えば脈石（主として緑泥

石・石英・角閃石・ザクロ石・炭酸塩鉱物）中の Mn や Mg, 磁鉄鉱中の Cr や V などはこれらの鉱物の本来の特徴を示す元素である。Co, Ag, Mo などは黄鉄鉱試料に特徴的に濃集する元素であることが、この図からも明瞭である。ただし、このうち Ag は前述したように銅鉱物に伴われることの多い銀鉱物に由来しており、黄鉄鉱結晶内に存在する量はわずかであると考えている。

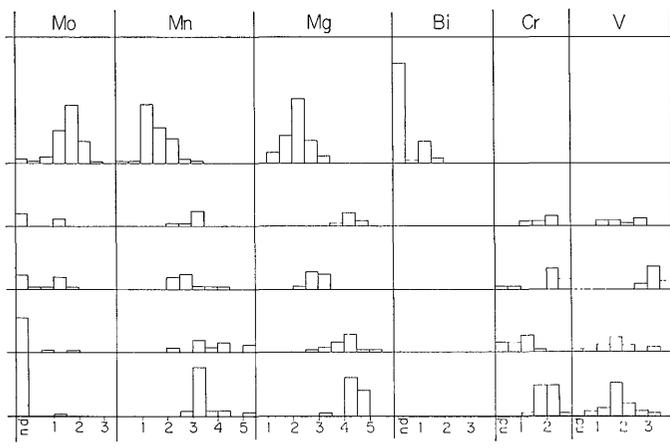
III. 7 大久喜鉱床

大久喜鉱床は四国西部に位置し、三波川結晶片岩帯プロパーとは断層で境する地域の緑色岩層中に見いだされた。この地域の地層は三波川結晶片岩帯に含められたり (WATANABE, et al., 1970), みかぶ系として切りはなして議論されたり (SUZUKI, et al., 1972) するが、いずれにしても古生代の三波川帯と秩父帯との境界付近に位置する地層で、弱い広域変成作用を受けていることには変わりはない。鉱石中の黄鉄鉱はしばしばコロホルム構造を呈し、鉱床生成後の変成が微弱であったために、沈殿時の構造を残したものであると解されている (堀越叡, 1959)。

このように大久喜鉱床の胚胎層準は強い動力変成を受けた三波川帯と未変成の秩父古生層との間にあって弱変成帯に属すること、および鉱石組織上からも再結晶作用の不完全な鉱床であることから、変成度と微量元素との関連を検討する上で見逃すことのできない鉱床である。

III. 7. 1 大久喜鉱床の地質・鉱床の概略

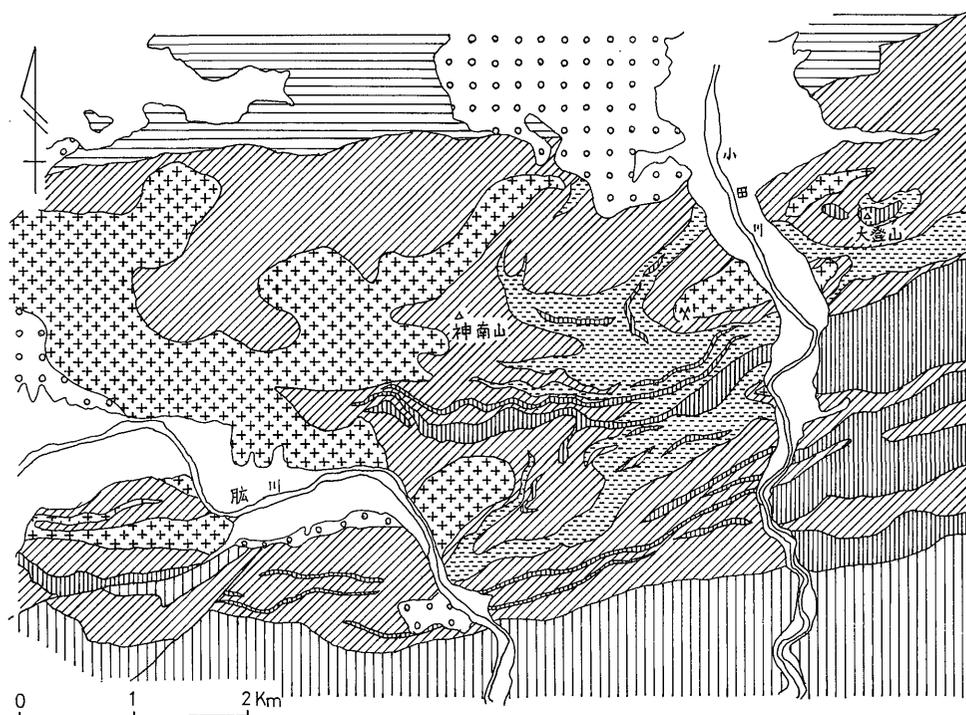
大久喜鉱床付近の地質については伊藤昌介 (1954), WATANABE et al. (1970), SUZUKI et al. (1972) が報告している。これらの報告に付けられている地質図は相互に若干の相違が認められるが、ここでは SUZUKI et al. の地質図をやや簡略化して第 III-27 図に示した。



Amp: 綠簾角閃片岩, n.d.: 検出限界以下

母岩中の微量元素頻度分布図

quartz schist (Qtz) and amphibolite (Amp) from the Shirataki mine.



1. 三波川結晶片岩, 2. 秩父古生層, 3. 珪質片岩, 4. 變質斑礫岩, 5. 玄武岩および同質凝灰岩, 6. 枕状溶岩および火山礫凝灰岩, 7. 第四紀層

1. Sambagawa crystalline schist 2. Chichibu paleozoic belt 3. siliceous schist 4. metagabbro
5. basalt and basic tuff 6. pillow-lava and lapilli tuff 7. quaternary

第 III-27 図 大久喜鉱山付近の地質図 (鈴木など, 1972 による)

Geological map of the Okuki mining district (after Suzuki et al., 1972).

大久喜鉱床付近はいわゆる“みかぶ帯”と称せられ、その北部は三波川結晶片岩帯と断層で境し、南部は主として頁岩・砂岩・チャートからなり石灰岩、塩基性岩を伴う秩父古生層と接している。三波川結晶片岩層と秩父古生層の岩質は類似しており、ただ前者は著しい変成作用を受けているのに対して後者はほとんど未変成であることが主な相違点である。この地域のすぐ西部(伊予大州)では、この両者は一連の地層となることが認められている(SUZUKI et al., 1972)。

これらの堆積岩層に挟まれ、主として火山岩源の岩石からなる“みかぶ帯”については古くから多くの研究がなされてきた。岩崎(1969)はこれらの研究を総括し、問題点を提起して彼の見解を述べている。

WATANABE et al. (1970)によれば、大久喜鉱床付近の層序は上位層より次のようである。

灰色チャート層	層厚 200m 以上
緑色岩層	層厚 約 350m
斑縞岩岩体	層厚 200m 以上

灰色チャート層はドロマイト、石灰岩の薄層を介在させており、地表では小田川東部秩父層寄りに広く分布している(第III-27図の凡例3)。緑色岩層は玄武岩質の溶岩(枕状溶岩および自破碎溶岩を含む)・凝灰岩・火山礫凝灰岩・凝灰角礫岩からなり、薄い赤色放射虫チャート層(平均層厚5m)によって上下2層に分けられる(第III-27図凡例5および6)。この下部緑色岩層の最下部は斑縞岩の細粒相となり、斑縞岩岩体とは調和的に積層している。大久喜鉱床はこの下部緑色岩層中にみだされ、斑縞岩岩体と緑色岩との境界より約30m上位の層位に位置している。鉱体の下盤はラミナ様塩基性凝灰

岩および千枚状岩である。

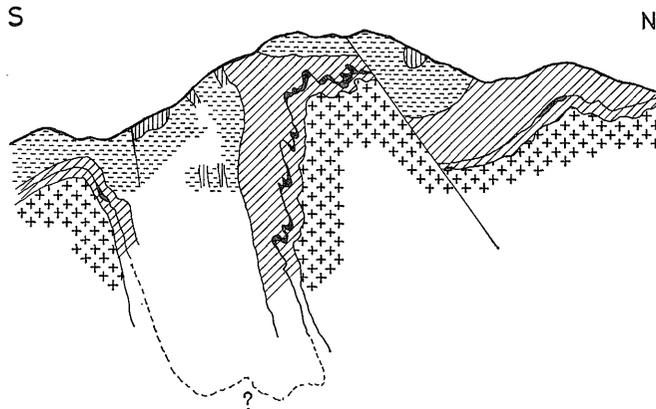
これらの地層は背斜構造を示し、その背斜軸面の走向はほぼEW、傾斜は北に約50-60°である。褶曲軸および線構造のプランジは東方へ約10°である。

斑縞岩岩体の周縁部は輝緑岩質岩石に漸移しており、SUZUKI et al. (1972)はこの両岩石を区別して作図している。しかし、この両岩石の境界は不明瞭なので、第III-27図では輝緑岩質岩石をも含めて変質斑縞岩(凡例4)としてある。

これらの全ての岩石は弱い変成作用によって不完全に再結晶している。WATANABE et al. (1970)によれば、大久喜鉱床付近の岩石は藍閃石片岩相当の変成を受けているという。SUZUKI et al. (1972)によれば、緑色片岩相のパンペリー石-陽起石ゾーンから緑簾石-陽起石ゾーンである。

鉱床は、前述したように、緑色岩層の下部で、斑縞岩岩体との境界から約30m上位に胚胎している。鉱体は母岩とともに著しく褶曲して膨脹を繰り返しており、とくに褶曲の頂部で肥大化し、富鉱部を形成している(第III-28図)。小田川を挟んで西部(本山鉱体)と東部(大登鉱体)に鉱床は分けられているが、地質的には連続しており、この両鉱体は一連のもので中間が浸食流失した状態を示していると考えられる。

本山鉱体の東西の両端はいずれも神南山の斜面で切られており、その拡がりには背斜軸に沿って約1,500mである。大登鉱体は800m以上連続している。これら両鉱体が連続していたとして、その失われた区間は約1,500mである。南北方向の拡がりは約400mであるが、褶曲による皺を引き伸ばしたとすると約800m以上と見積られ



第III-28図 大久喜鉱床南北断面図(鉱業所資料)凡例は前図に同じ

Geological profile of NS section of the Okuki mine.
The symbols are the same as Fig. III-27.

る。鉱体の厚さは 0.2-2m が大部分で、5-20 cm の厚さの“赤色チャート”薄層を上盤に伴っている。鉱体のすぐ下盤は多くの場合緑泥石に富み、いわゆる“油肌”となっている。この油肌にはしばしば磁鉄鉱または赤鉄鉱が鉱染している。

この鉱床の成因については、裂隙充填説や交代説などの後生説と海底玄武岩質火山活動に関係した同生説とが対立している。今井 (1950, 1958, 1960) および伊藤昌介 (1954) は前者の立場に立ち、WATANABE et al. (1970) は後者の立場に立って議論している。この成因説の違いによって上述の鉱床地質の解釈も変わってくる。例えば、今井 (1959) は鉱体すぐ上盤の含鉄マンガンラジオラリアチャート (赤色チャート) を塩基性侵入岩に関連した交代作用により生成した岩層であると解している。

鉱石は塊状鉱と鉱染状鉱とに大別される。塊状鉱は主として黄鉄鉱・黄銅鉱・閃亜鉛鉱・脈石からなり、少量の斑銅鉱を伴っている。その他、方鉛鉱・自然金 (堀越 叡, 1959) および四面銅鉱、輝コバルト鉱 (今井, 1950) の存在も報告されている。脈石鉱物としては石英が大部分で、ほかにスチルプノメレン・方解石・白雲母・曹長石が普通にみいだされる。ある場合には、ザクロ石や硬石膏が脈石として存在することもある (WATANABE et

al., 1970)。塊状鉱はしばしば層状組織を示す。例えば、黄鉄鉱に富む帯、黄銅鉱に富む帯、閃亜鉛鉱に富む帯が小鉱石塊中に互層をなしてみいだされる。

鉱染状鉱は塊状鉱の下盤側に発達することが多い。鉱染状鉱は主として黄鉄鉱および脈石鉱物からなり、少量の黄銅鉱を伴う。脈石鉱物の種類は塊状鉱の場合とほぼ同様であるが、それらの量比は著しく異なる。

大久喜鉱床の黄鉄鉱は一般にきわめて細粒であるが、鉱染状鉱と塊状鉱とで黄鉄鉱の粒度に差異があり、前者がやや粗粒である。また、本鉱床の鉱石には、コロフォルム構造を示す黄鉄鉱がしばしば観察される。堀越 叡 (1959) によれば、鉱石の組成によって数種のコロフォルム組織が認められ、それらのうちのあるものは変成度が弱かったために保存されている初生の組織である。このようなコロフォルム組織を示す黄鉄鉱の存在は一般に低温および堆積性起源を指示するものと考えられている。一方、例えば砂川 (1971) はコロフォルム組織が真性溶液からも形成されることを指摘して、コロフォルム組織が直ちにコロイド系からの沈殿を指示するとは限らないと主張している。

III. 7.2 黄鉄鉱中の微量元素

第 III-11 表に大久喜鉱床より採取した鉱石から分離し

第 III-11 表 大久喜鉱床の黄鉄鉱中の微量元素 (Cu, Zn を除き, 単位 ppm)
Minor elements in pyrites from the Okuki deposits (in ppm, except Cu and Zn).

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu(%)	Pb	Zn(%)	Ag	Mo	Mn	Bi	As	Ba	Cd
1201	40	150	0.3	5	4,000	0.35	100	—	700	—	100	—	150
1208	100	200	0.5	0.05	200	0.15	40	—	350	—	—	—	—
1210	200	150	1	1	1,500	4	70	—	500	—	—	—	300
1211	75	75	1	1	50	0.1	100	—	250	—	—	—	—
1212	150	65	2	0.05	70	0.04	10	—	150	—	—	—	—
1308	5,000	60	83	0.6	3,000	10 ?	100	—	100	—	800	—	2,000
1313	300	30	10	8	200	0.03	30	25	40	—	1,000	—	—
1316	600	200	3	6	1,500	0.1	200	50	500	—	500	—	—
1401	2,000	70	29	6	600	0.08	50	50	30	10	1,000	—	—
1404	2,000	80	25	6	1,000	0.04	100	100	150	10	1,500	—	—
1407	2,500	50	50	8	3,000	0.25	50	200	100	—	1,000	—	70
1414	400	150	3	6	3,000	2	200	100	250	—	500	—	1,000
1801	1,000	60	17	7	10	0.02	10	10	150	—	400	100	—
1802	2,000	60	33	10	600	0.06	100	35	150	—	400	—	—
1809	25	50	0.5	5	700	0.25	300	100	300	—	100	—	150
1813	2,500	60	42	3	150	0.1	20	30	50	—	800	—	30
1901	70	150	0.5	0.2	1,000	0.25	15	—	1,000	—	—	—	100 (Tl 70)
1903	100	50	2	4	300	2	80	—	600	—	—	—	2,000
1905	400	100	4	3	800	1	100	—	800	—	600	150	700
1909	70	80	0.9	0.05	350	10 ?	150	—	500	—	—	—	6,000
1912	75	80	0.9	0.3	2,000	0.07	150	—	500	—	300	—	—
1917	1,500	35	43	10	400	0.15	200	60	150	—	400	—	100
1918	500	60	8	2	500	5	200	35	500	—	—	—	4,000
2006	150	65	2	1	70	0.2	15	—	150	—	—	—	60

第 III-12 表 大久喜鉱床の分析試料の採取位置

Locality of analyzed samples from the Okuki deposits.

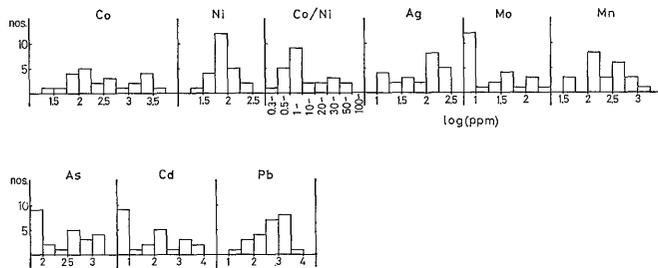
試料	採取位置	鉱種
1201	昭和鉱第一斜坑下 1 番 1 号西, 上盤際	緻密塊状鉱
1208	昭和鉱南坑 10 号東, 鉱体中央部	緻密塊状鉱, やや粗粒
1210	同上, 上盤際	鉱染状鉱
1211	同上, 下盤際	緻密塊状鉱
1212	昭和鉱南坑 2 号中段, 鉱体中央部	緻密塊状鉱
1308	昭和鉱西部 2 号 2 中段, 同上	緻密塊状鉱, ZnS 多含
1313	昭和鉱下 3 番西, 同上	緻密塊状鉱
1316	昭和鉱本坑 +40m レベル北入, 同上	緻密塊状鉱
1401	昭和鉱下 4 番坑西, 同上	緻密塊状鉱
1404	同上, 同上	緻密塊状鉱
1407	同上, 同上	緻密塊状鉱
1414	昭和鉱下 2 番西引立, 同上	緻密塊状鉱
1801	神南鉱上 5 坑道 1 号	縞状鉱
1802	神南鉱上り 6 坑道 7 号, 鉱体中央部	緻密塊状鉱
1809	神南鉱上り 6 坑道 1 号, 同上	緻密塊状鉱, 細粒
1813	神南鉱 7 坑道 4 号	鉱染状鉱 (+赤鉄鉱)
1901	大登鉱 120L 10S 8 号, 下盤際	緻密塊状鉱
1903	同上, 上盤際	縞状鉱
1905	大登鉱 120L 3 号上部, 鐘幅一杯	緻密塊状鉱
1909	大登鉱 120L 5 号北, 上盤側	緻密塊状鉱
1912	大登鉱 30L 東, 鐘幅一杯	緻密塊状鉱 + 鉱染状鉱
1917	大登鉱 30L 東試錐座, 上盤側	緻密塊状鉱, Cu 多含
1918	同上, 下盤際	緻密塊状鉱
2006	大登鉱 60L 13S	鉱染状鉱

た黄鉄鉱の分析結果を示した。これらの分析試料の採取位置は第 III-12 表に示してある。

これまでの各地の鉱床の同種データと比較して, Co 含量のパラッキが大きいことが特に注目される。この Co のデータは試料採取位置, 鉱種, 銅および亜鉛品位などのいずれにも系統的な関連性を認めることができない。このことは鉱体内における Co の分布がきわめて不均一

であることを意味するが, 局部的に高濃度の Co が検出される場合には Co 鉱物の存在も考えられる。一般に鉱石はきわめて細粒で, 鉱石の顕微鏡観察から Co 鉱物の存在を確認することは困難であるが, 今井 (1950) は輝コバルト鉱の存在を報告している。

第 III-29 図に得られた分析結果を頻度分布図として示した。Co の分布範囲はこれまでの同種鉱床での同様な



第 III-29 図 大久喜鉱床産黄鉄鉱中の微量元素頻度分布図

Frequency distributions of minor elements in pyrites from the Okuki deposits.

頻度分布図で示されている範囲内にあるが、一つの鉱床としてはその広がり著しく大きい。また、分析試料数が少ないこともあるが、ピークの位置がさだかでない。Ni の頻度分布は対数正規分布を示し、その分布範囲は同種他鉱床の黄鉄鉱と変わらない。ただし、ピークの位置は前節の白滝鉱床の場合と一致するが、その他の同種鉱床の場合より高濃度側へずれている。このような他鉱床との対比は次章で詳述する。

Co/Ni の頻度分布は Co の検出濃度範囲が広いことを反映して、かなり広範囲に分布する。しかし、概して低い値のものが多く、Co/Ni 比が 5 以下の黄鉄鉱はほぼ 60% に達している。また、試料の 1/3 は $Co/Ni \leq 1$ である。一般に、高 Co 含量の黄鉄鉱は Ni 含量が低く、Co/Ni 比が著しく高い値を示す。

第 III-13 表に示した分析値は鉱石試料から黄鉄鉱を分離した残りの脈石を主とした部分のものである。Co 検出量の多い脈石試料は黄鉄鉱試料の高 Co 含量のものと一致する。高 Co 含量の黄鉄鉱または Co 鉱物の微量が混在していることを示すのであろう。脈石部の Ni 含量

は黄鉄鉱部に比べてかなり減少する。Co/Ni 比の変動は脈石部と黄鉄鉱部とでかなりよく似ているが、その値は脈石部で大きく減少する。このことは脈石部で検出される Ni には混在する黄鉄鉱に由来するものと珪酸塩中 Mg に伴われているものがあることを意味している。

大久喜鉱床の黄鉄鉱にはかなりの頻度で As が検出される。これは四面銅鉱の存在 (今井, 1950) とも関連すると考えられるが、それにしても Sb の検出例はなかった。As の検出される試料と Mo の検出される試料とはほぼ一致し、さらにこれらの試料はおおむね Cu 含量も高い。またさらに、これらの試料は Co 含量も高いものが多い。第 III-14 表に検出された元素間の相関係数 (両対数型) が示してある。上記の元素間の値は、As-Mo: 0.62, As-Cu: 0.67, As-Co: 0.63, Mo-Cu: 0.70 となり、Zn-Cd の 0.91 という非常に高い相関を除くと、第 III-14 表の中では最も高い値をもつグループを形成している。

Co と As の相関係数が高い値を示しているのは、あるいは輝コバルト鉱、 $CoAsS$ の存在と関係があるのか

第 III-13 表 大久喜鉱床の鉱石より分離した脈石中の微量元素 (Cu, Zn, Mg を除き, 単位 ppm)

Minor elements in gangues separated from ore samples of the Okuki deposits (in ppm, except Cu, Zn and Mg).

Sample No.	Co	Ni	Co/Ni	Cu(%)	Pb	Zn(%)	Ag	Mo	Mn	Cd	Ba	V	Cr	Sn	Ga	Sr	Mg(%)
1201	—	20		2.5	400	0.15	25	20	450	—	1,500	80	5	200	15	—	0.1
1208	10	80	0.1	0.03	—	0.3	4	10	300	—	300	1,500	600	—	35	—	3.5
1210	20	50	0.4	0.5	100	0.7	8	30	1,000	30	200	700	200	25	40	—	5.0
1211	10	40	0.3	0.2	—	0.25	15	10	800	—	250	120	40	—	35	—	20
1212	15	10	2	0.03	40	0.06	1	—	700	—	—	5	—	—	30	—	1.0
1308	250	8	31	1.0	1,200	1.0	10	—	60	100	—	10	10	—	20	—	0.15
1313	30	10	2	3.0	50	0.08	2	20	200	—	—	10	10	—	2	—	0.45
1316	20	35	0.6	5	70	0.15	8	50	250	—	—	100	35	—	6	—	0.65
1401	80	5	16	1.0	—	—	3	70	5	—	—	—	—	—	—	—	—
1404	250	50	5	3.5	200	0.06	10	25	700	—	—	300	250	—	30	—	6.0
1407	50	5	10	0.7	200	0.2	1	70	20	—	—	—	—	—	—	—	0.003
1414	20	50	0.4	5	120	0.4	15	—	1,000	50	150	30	10	—	30	450	1.5
1801	60	35	2	1.0	—	0.05	—	—	2,000	—	450	70	—	—	25	350	1.5
1802	80	15	5	7	350	0.2	10	30	800	—	—	35	15	—	40	—	4.0
1813	250	60	4	3	40	0.2	3	50	300	—	—	5	—	—	8	—	1.7
1901	5	20	0.3	0.06	150	1.0	4	—	1,000	60	—	70	—	15	50	—	1.3
1903	—	—		1.0	35	2.0	8	—	1,000	120	—	10	5	15	30	—	1.3
1905	8	35	0.2	3.0	250	0.3	3	—	3,000	25	10,000	100	15	15	30	—	1.5
1909	1	7	0.1	0.05	40	2.0	7	—	100	100	—	250	100	25	30	—	0.5
1912	2	20	0.1	0.07	350	0.04	15	—	5,000	—	250	200	10	10	15	—	1.0
1917	40	—		2.5	—	0.15	6	15	30	—	—	—	—	—	—	—	0.01
1918	10	5	2	2.0	—	1.5	15	—	50	75	—	—	—	80	3	—	0.04
2006	20	25	0.8	0.8	300	0.7	3	50	700	20	—	20	10	—	25	—	2.5

第 III-14 表 大久喜鉱山産黄鉄鉱中の微量元素間の相関係数 (×100)
Correlation coefficients among minor elements in pyrite from the Okuki deposits (×100).

	Co	Ni	Cu	Pb	Zn	Ag	Mo	Mn	As	Cd
Co	100	-30	46	8	-10	-7	53	-63	63	-11
Ni	-30	100	-33	34	18	8	-30	58	23	-1
Cu	46	-33	100	16	-22	26	70	-32	67	-5
Pb	8	34	16	100	43	59	17	27	32	36
Zn	-10	18	-22	43	100	44	-28	43	-33	91
Ag	-7	8	26	59	44	100	28	33	19	35
Mo	53	-30	70	17	-28	28	100	-48	62	-17
Mn	-63	58	-32	27	43	33	-48	100	-50	40
As	63	23	67	32	-33	19	62	-50	100	-25
Cd	-11	-1	-5	36	91	35	-17	40	-25	100

もしれない。また、As および Mo と Cu の相関係数が高いことから、これらの両元素と黄銅鉱との結び付きが推察される。しかし、大部分の黄鉄鉱を分離した残りの脈石部についての分析結果においては、Cu の分析値が依然として高い値を保っているにもかかわらず、As は検出限界 (100 ppm) 以下であり、Mo と Cu の相関は著しく低下 (相関係数 0.37) していることからみて、As および Mo のいずれも黄銅鉱中に存在する部分は小さいものと考えられる。したがって、As も Mo もその大部分は黄鉄鉱中に存在するが、黄銅鉱含量の多い試料中の黄鉄鉱にとくに多く検出されることを意味する。

Mn は鉱床のすぐ上盤にくる赤色チャート中に多量に含まれ、最大 Mn₂O₃ 含量 20% に達する (今井, 1959)。第 III-13 表の脈石部の分析結果においても、高濃度の Mn が検出されているので、黄鉄鉱試料で検出された Mn のかなりの部分は混在する脈石鉱物に由来するものと考えられる。Mn と Co は高い負の相関 (相関係数, -0.63) を示し、一方、Ni は Mn と比較的高い正の相関 (0.58) を示して Co とはきわだった相違を見せている。

大久喜鉱床は、これまでの同種鉱床に比べて、閃亜鉛鉱の量が大きく、方鉛鉱の存在が記載されている (堀越, 1959) 点できわめて特異な鉱床であるが、黄鉄鉱試料の分析においても Pb の検出量はこれまでになく高い。

III.8 柵原 鉱床

柵原鉱床は硫化鉄鉱床としてはわが国最大の鉱床である。本鉱床はさきの土倉鉱床と同じく三波川帯中に胚胎する鉱床ではないが、三波川帯の鉱床と同様に古生代末期の塩基性岩類に関係した含銅硫化鉄鉱床 (ただし、銅の分布は限られている) であることから、三波川帯の鉱床との比較の意味で取り上げた。

本鉱床は鉱床形成後に、鉱床を縦横に貫く石英斑岩や花崗斑岩の岩脈および深成火成活動によって、熱変質を受けており、鉱床周辺の母岩はホルンヘルス化している。一方、動力変成作用は微弱であったと考えられている。したがって、本鉱床の場合、鉱石鉱物中の微量元素は鉱床形成後の熱変質の影響を受けて変化している可能性が考えられ、動力変成による変化とは異なる動き方をすると考えられる。

III.8.1 地質・鉱床の概略

柵原鉱山付近は吉ヶ原亜層群と呼ばれる二疊紀の堆積岩類が広く発達し、主として塩基性岩類からなる柵原貫入岩類がところどころに分布する。このほか、白亜紀に活動した下谷流紋岩、石英閃緑岩、花崗岩などの酸性貫入岩類およびこれらに伴われる数種類の岩脈の存在が知られている。また、第三紀および第四紀の堆積岩類や火山岩類も存在し、構成岩類の種類が多い (第 III-30 図)。

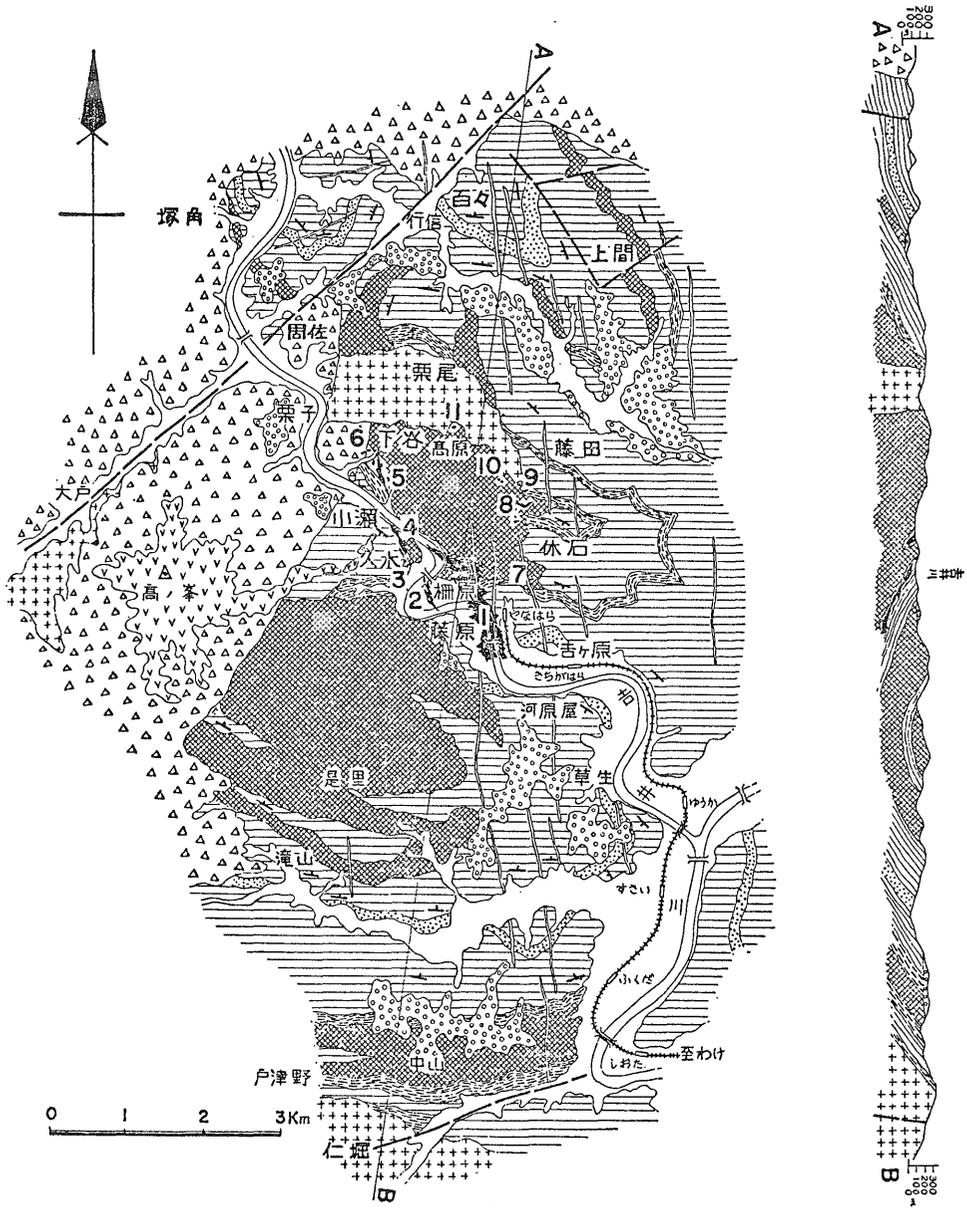
以下、主要構成岩類について柵原鉱業所資料にもとづき略記する。

吉ヶ原亜層群

本亜層群は巨勢層群の上部に相当し、主として黒色緻密な粘板岩からなり、下部に数枚の酸性火砕岩類、中ないし上部に砂岩を挟んでいる。全体の層厚は 1,500-2,000 m に達する。粘板岩は塊状で葉状構造の発達が少なく、かなり広範囲に熱変成作用を受けている。砂岩は中ないし粗粒で、一部に礫質のところもある。酸性火砕岩類は鉱床の胚胎層準と密接な関係を示している。このことについてはまた後に記述する。この吉ヶ原層群の時代は上部の石灰岩質礫岩中の化石から、上部二疊系に属すると推定されている (小西, 1952)。

柵原 貫入岩類

柵原 貫入岩類はいわゆる“夜久野 貫入岩類”に属する



- | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------|---|----------------------------|---|----------------------------|----|----------------------------|----|----------------------|
| 1 | [Symbol: Horizontal lines] | 4 | [Symbol: Vertical lines] | 7 | [Symbol: Stippled pattern] | 10 | [Symbol: Horizontal lines] | 13 | [Symbol: Oval shape] |
| 2 | [Symbol: V-shaped pattern] | 5 | [Symbol: Plus signs] | 8 | [Symbol: Diagonal lines] | 11 | [Symbol: Diagonal lines] | | |
| 3 | [Symbol: Circle pattern] | 6 | [Symbol: Triangle pattern] | 9 | [Symbol: Wavy lines] | 12 | [Symbol: Horizontal lines] | | |

1. 冲積層, 2. 高ノ峯安山岩, 3. 礫層, 4. 岩脈, 5. 深成侵入岩類, 6. 下谷流紋岩類, 7. 柵原侵入岩類, 8. 火山砕屑岩類, 9. 砂岩, 10. 粘板岩, 11. 断層, 12. 層理面, 13. 鉱体 (1. 柵原, 2. 下柵原, 3. 旧久木, 4. 久木, 5. 火田城, 6. 下谷, 7. 火ノ谷, 8. 体石, 9. 宝殿, 10. 金堀, 11. 高原)

1. Alluvium 2. Konomine andesite 3. Tertiary sediments 4. dikes 5. plutonic intrusives 6. Shimotani rhyolite 7. Yanahara intrusives (epi-quartz diorite, diabase) 8. pyroclastics 9. sandstone 10. clay slate 11. fault 12. bedding plane 13. orebodies (1. Yanahara, 2. Shimoyanahara, 3. Kyuhisagi, 4. Hisagi, 5. Hidashiro, 6. Shimotani, 7. Hinotani, 8. Yasumiishi, 9. Hoden, 10. Kanabori, 11. Takahara)

第 III-30 図 柵原鉱山周辺地質図 (大島, 1964 による)

Geological map of the Yanahara mining district (after Oshima, 1964).

もので、変輝緑岩ないし変斑瀾岩および変石英閃緑岩ないし変花崗岩からなり、吉ヶ原亜層群に対して構造上おおよそ調和した形態で進入したと解釈されている。塩基性岩類は主に角閃石と斜長石からなり、陽起石化作用および緑泥石化作用がみられる。一方、酸性岩類は主に石英・斜長石・角閃石からなり、珪化作用、炭酸塩化作用および絹雲母化作用を受けている。酸性岩類の一部には鉍化作用を受けているものも存在する。

下谷流紋岩類

この流紋岩類は主に角礫岩からなり、柵原鉱山の西方に分布して、上記の古期岩類を覆っている。また、白亜紀末期の花崗閃緑岩の熱的影響を受けているところもある。この岩石類の活動時期は、中国地方に広範に分布する“中国流紋岩”とおおよそ同時代のものとみなされている。

酸性貫入岩類

石英閃緑岩、花崗岩などからなる酸性貫入岩類は吉ヶ原亜層群および柵原進入岩類中に貫入し、一部で鉍体を切る部分も認められる。その他、これらの深成火成活動に伴ったとみられる石英斑岩および花崗斑岩の岩脈が多数分布し、そのほとんどは N-S 系の方向に伸びて直立しており、古期岩類および鉍体を切っている。

以上の主要構成岩類のうち、吉ヶ原亜層群中の酸性火砕岩類と柵原進入岩類は鉍化作用と密接に関係していると考えられる。この両岩石はこれまで時期的に分離されてきたが、柵原進入岩類の一部には酸性火砕岩類と同じく古生代に属する噴出岩と思われるものも存在する。これらの古期岩類には熱変成作用により黒雲母・堇青石・直閃石などの変成鉍物を生じているものがある。この熱変成作用は主要な鉍化作用よりも後期のものとみなされている。

柵原鉱山付近には柵原本鉍床をはじめ火ノ谷・休石・宝殿・高原・下柵原・旧久木・久木・火田城および下谷などの衛星鉍床が存在する。これらの鉍床群の形態は不規則塊状またはレンズ状をなすことが多い。また、鉍床の形態は火砕岩類と輝緑岩の構造に支配されていることが従来から指摘されている(大島, 1958, 1964; 牧ほか, 1961)。

試料を採取した鉍床についてその概略を以下に述べる。

柵原本鉍床

柵原本鉍床は吉ヶ原亜層群の形成する向斜構造の北翼に位置し、S10°E 方向の伸びを示している。その全延長は約 1,700 m に及び、幅は 450 m で、露頭から下底までの高低差は 560 m に達する。鉍床は火砕岩類を主とす

る複合岩帯中に胚胎されている。

鉍床は、便宜上、上部より第 1, 第 2, 第 3 および下部鉍体に 4 分される。試料を採取した下部鉍体は南にゆるく傾斜し、上部では厚さ 5-10 m の層状をなすが、下部では 50-70 m の塊状に変化する。その上部(西部)は落差約 70 m の東西断層により第 3 鉍体との連絡を断たれている。柵原本鉍床の各鉍体はいずれも、褶曲軸が S20°E 方向に約 20° の落しを示す向斜構造に支配され、とくに下盤の変輝緑岩の構造に調和して波状の凹所に富鉍部を形成している。

下柵原鉍床

この鉍床は柵原本鉍床の西方約 600 m の所に位置し、上下盤が変輝緑岩からなる酸性火砕岩類中に胚胎されている。鉍床は数枚のレンズ状鉍体からなり、全体として走向延長 100 m、幅約 50 m、上下に 150 m の連続性を示している。鉍床の延長は柵原本鉍床とほぼ平行に N20°W 方向を示し、上部では西に傾斜するが下部では東傾斜となる。鉍床群はいずれも変石英斑岩の西側の面に沿って存在し、柵原本鉍床の鉍石に比べて全般に銅分が高い。

火田城鉍床

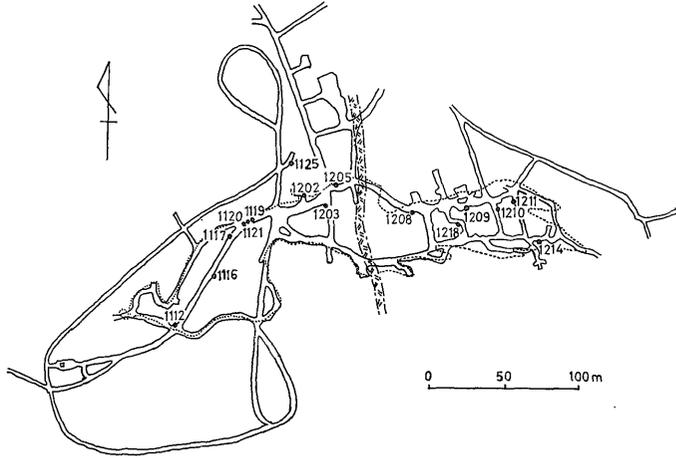
火田城鉍床もまた柵原本鉍床の西側に位置する。鉍床の母岩は吉ヶ原亜層群の粘板岩に挟まれた酸性火砕岩類の流紋岩質凝灰岩である。鉍床の走向は N15°W 方向であるが、傾斜は上部で 45-50°W、下部では母岩の複雑な褶曲に調和して逆転する。この鉍床の場合も、下柵原鉍床と同じく銅分が高い。

柵原本鉍床はその大部分がほとんど黄鉄鉍のみからなり、鉍床の周縁部は幅 1-10 m の皮殻状に磁硫鉄鉍に富む鉍石となる。磁硫鉄鉍はまた、黄鉄鉍鉍体が花崗斑岩などの岩脈に切られる部分にも存在する。この場合、鉍体と岩脈との接触部は磁鉄鉍に富む鉍石で、一般に岩脈-磁鉄鉍-磁硫鉄鉍-黄鉄鉍の順に配列し、磁鉄鉍と黄鉄鉍が共存することはまれである。このほか磁鉄鉍は鉍体周縁の磁硫鉄鉍のさらに外側にも部分的に存在する。このような配列から、磁硫鉄鉍および磁鉄鉍は、鉍床形成後に熱変成作用を与えた火成活動による黄鉄鉍の脱硫に起因して形成したと解釈されている(東元, 1958, 1962; TSUSUE, 1962; HAYASE and MARIKO, 1961; 向山ほか, 1970)。

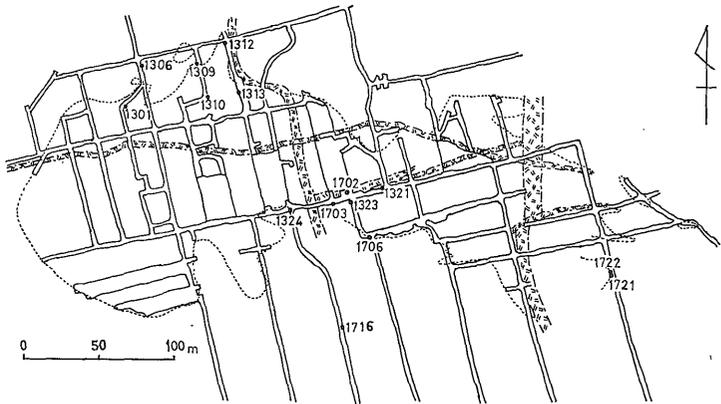
柵原本鉍床において、黄銅鉍に富む鉍石の分布は鉍体周縁部に限られている。一方、付近の衛星鉍床では黄銅鉍の存在量は多く、含銅硫化鉄鉍となる。

黄鉄鉍鉍石の脈石鉍物は石英・緑泥石・絹雲母・炭酸塩鉍物で、ときには黒雲母が鉍体の周縁部に存在する。

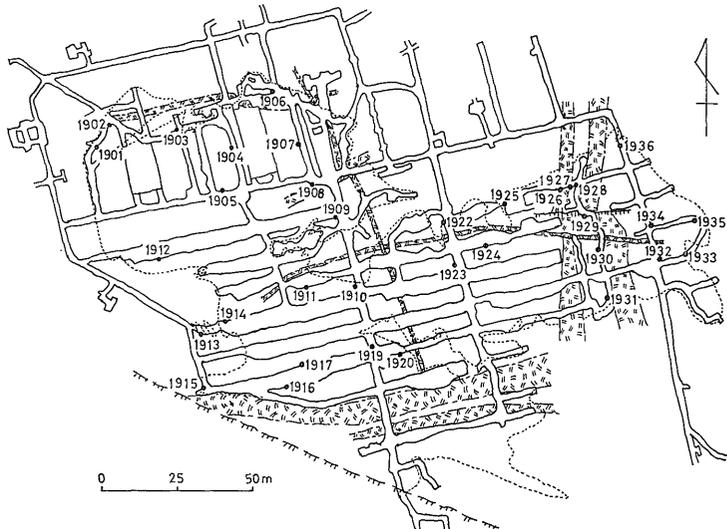
a. 柵原下部鉱体, L21
21th level of the
Yanahara-kabu orebody



b. 柵原下部鉱体, L26
26th level of the
Yanahara-kaku orebody



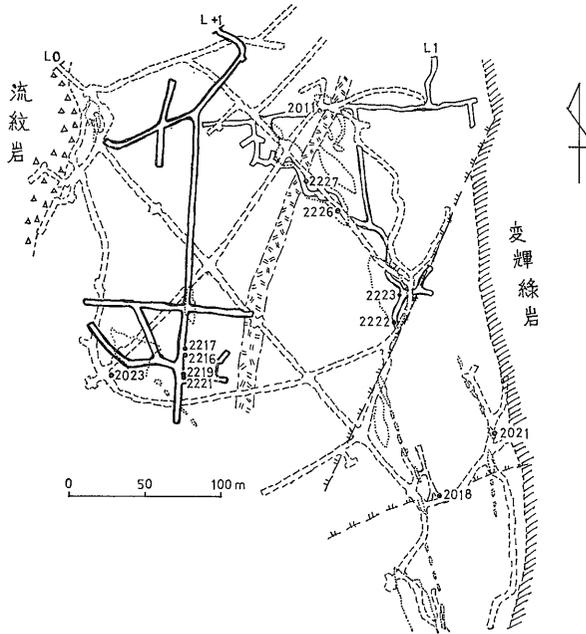
c. 柵原下部鉱体, L27
27th level of the
Yanahara-kabu orebody



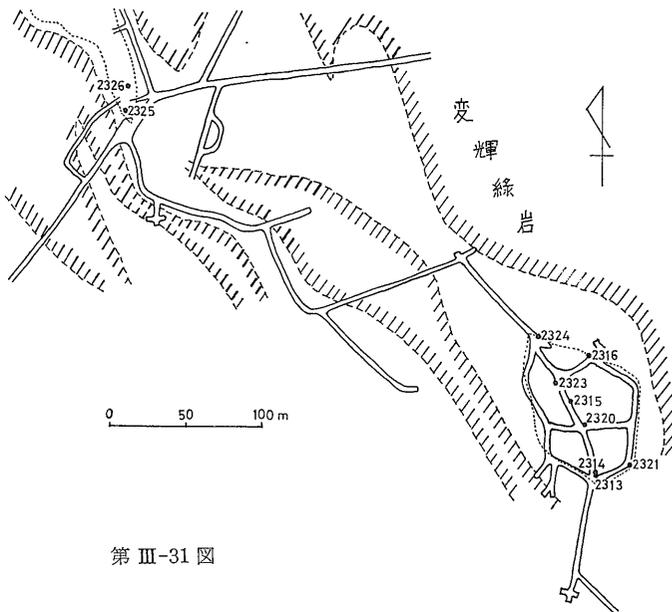
第 III-31 図 柵原鉱床試料採取位置図

Locality maps of analyzed samples of the Yanahara deposits.

d. 火田城鉱体
Hidashiro orebody



e. 下柵原鉱体, L6
Shimoyanahara orebody



第 III-31 図

磁硫鉄鉱の脈石鉱物は炭酸塩鉱物・石英・絹雲母・緑泥石・緑簾石などである。磁鉄鉱の脈石鉱物としては炭酸塩鉱物・緑泥石・角閃石・黒雲母が認められる。

以上の主要鉱石のほかに、黄鉄鉱には白鉄鉱・閃亜鉛鉱が、磁硫鉄鉱には磁鉄鉱・黄銅鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱が、磁鉄鉱には磁硫鉄鉱・黄銅鉱・閃亜鉛鉱が、含銅硫化鉄鉱にはキューバ鉱・斑銅鉱・四

面銅鉱・硫砒鉄鉱が伴われることがある。

III. 8. 2 鉱石中の微量元素

分析に供した鉱石試料の採取位置を第 III-31 図に、それらの試料の簡単な記載を第 III-15 表に示した。また、それらの分析結果は第 III-16 表に示してある。これらの分析結果を鉱物別および鉱床別にまとめて、それぞれ第 III-32 図および第 III-33 図に頻度分布図として示した。

第 III-15 表 柵原鉱床の分析試料の鉱種その他の所見
Remarks of analyzed samples from the Yanahara deposits.

試料番号	採取位置	鉱種
1112	柵原下部鉱体, L21	黄鉄鉱, 緻密塊状.
1116	" , "	" , Po., Cp., Sp. を伴う.
1117	" , "	" , 角礫状.
1119	" , "	磁鉄鉱, Cp., Po. を伴う.
1120	" , "	磁硫鉄鉱, Py., Cp., Sp., Mt. を伴う.
1121	" , "	黄鉄鉱, Sp., Cp., (Mt.) を伴う.
1125	" , "	磁硫鉄鉱, 変輝緑岩中の脈状.
1202	" , "	黄鉄鉱, 鉱染状, Cp., Sp. を伴う.
1203	" , "	" , 緻密塊状.
1205	" , "	" , "
1208	" , "	" , "
1209	" , "	" , "
1210	" , "	" , "
1211	" , "	" , 鉱染状, 緑泥石に富む, 金雲母を伴う.
1214	" , "	" , 鉱染状.
1218	" , "	" , Cp., Sp., Po., Ga. を伴う.
1301	" , L26	" , 緻密塊状.
1306	" , "	磁硫鉄鉱-黄銅鉱, 緻密塊状.
1309	" , "	磁硫鉄鉱, 脈状, Py., Cp., Sp. を伴う.
1310	" , "	黄鉄鉱, 緻密塊状.
1312	" , "	" , Cp., Sp., Po. を伴う.
1313	" , "	" , 緻密塊状.
1321	" , "	" , "
1323	" , "	" , " , (Cp., Po., Sp.)
1324	" , "	" , "
1702	" , "	黄鉄鉱-磁硫鉄鉱, Cp., Sp. を伴う.
1703	" , "	黄鉄鉱, Sp., Cp. を伴う.
1706	" , "	磁硫鉄鉱, Py., Cp., Sp. を伴う.
1716	" , "	黄鉄鉱, 緻密塊状.
1721	" , "	磁硫鉄鉱, Cp., Py., Sp. を伴う.
1722	" , "	黄鉄鉱, Po., Cp., Sp. を伴う.
1803	" , L27	" , 小鉱体.
1805	" , "	磁硫鉄鉱, 変輝緑岩中, Cp., Sp. を伴う.
1901	" , "	黄鉄鉱, 緻密塊状.
1902	" , "	磁硫鉄鉱-黄銅鉱, Mt., Sp., Ga. を伴う.
1903	" , "	黄鉄鉱, 緻密塊状.
1904	" , "	" , "
1905	" , "	" , Sp., Cp., Po. を伴う.
1906	" , "	" , 緻密塊状.
1907	" , "	" , "
1908	" , "	" , "
1909	" , "	" , "
1910	" , "	" , Sp., Cp. を伴う.
1911	" , "	" , 緻密塊状.
1912	" , "	" , "
1913	" , "	磁鉄鉱-磁硫鉄鉱-黄鉄鉱.

第 III-15 表 (つづき)

試料番号	採取位置	鉱種
1914	柵原下部鉱体, L27	黄鉄鉱鉱石, 緻密塊状.
1915	" , "	" , Cp., Sp. を伴う.
1916	" , "	" , 緻密塊状.
1917	" , "	" , "
1919	" , "	" , "
1920	" , "	" , "
1922	" , "	" , "
1923	" , "	" , "
1924	" , "	" , "
1925	" , "	" , "
1926	" , "	" , "
1927	" , "	磁硫鉄鉱鉱石中の閃亜鉛鉱, Cp., Ga., Py. を伴う.
1928	" , "	黄鉄鉱鉱石, 緻密塊状.
1929	" , "	" , 細粒, Cp., Po., Sp. を伴う.
1930	" , "	" , 緻密塊状.
1931	" , "	" , "
1932	" , "	" , "
1933	" , "	" , "
1934	" , "	" , "
1935	" , "	" , "
1936	" , "	" , "
2011	火田城 鉱体, L 0	" , Sp., Cp. を伴う.
2018A	" , "	" , 細粒, 炭酸塩鉱物, 硫砒鉄鉱を伴う.
2018B	" , "	磁硫鉄鉱鉱石, Sp., Cp. を伴う.
2018C	" , "	黄鉄鉱鉱石中の閃亜鉛鉱脈, 方鉛鉱に富む.
2018D	" , "	黄銅鉱-黄鉄鉱-磁硫鉄鉱-磁鉄鉱鉱石.
2021	" , "	黄鉄鉱鉱石, Cp., Sp., Po. を伴う.
2023	" , "	" , 緻密塊状.
2216	" , "	磁硫鉄鉱鉱石, Cp., Po., キューバ鉱を伴う.
2217	" , "	黄鉄鉱鉱石, Cp., Po., Sp. を伴う.
2219	" , L+1	" , 緻密塊状, Cp., Sp., (Mt.) を伴う.
2222	" , L 1 中段	" , Cp., Ga., Sp., 四面銅鉱を伴う.
2223	" , "	" , 斑銅鉱, Cp., Sp., Ga., 四面銅鉱を伴う.
2224	" , L 1	" , Cp., Sp., Ga., 四面銅鉱を伴う.
2226	" , "	" , Cp., Sp. を伴う.
2227	" , "	" , 緻密塊状.
2313	下柵原 鉱体, L 6	磁硫鉄鉱鉱石, Py., Cp., Sp., Mt., 硫砒鉄鉱を伴う.
2314	" , "	黄鉄鉱鉱石, 磁硫鉄鉱鉱石と接する部分.
2315	" , "	" , 粗粒, Cp., Sp. を伴う.
2316	" , "	" , 低品位鉱.
2320	" , "	" , 緻密塊状.
2321	" , "	" , Po., Cp., Sp. を伴う.
2323	" , "	" , 緻密塊状.
2324	" , "	" , "
2325	" , "	磁硫鉄鉱鉱石, Sp., Cp., Mt. を伴う.
2326	" , "	黄鉄鉱鉱石, Cp., Po., Ga., Sp., Mt. を伴う.

Py.: 黄鉄鉱 Cp.: 黄銅鉱 Po.: 磁硫鉄鉱 Sp.: 閃亜鉛鉱 Mt.: 磁鉄鉱 Ga.: 方鉛鉱

微量元素による本邦含銅硫化鉄鉱床の地球化学的研究 (伊藤司郎)

第 III-16 表 柵原鉱床の鉱石鉱物中の微量元素 (単位 ppm)

Minor elements in ore minerals from the Yanahara deposits (in ppm).

Sample No.	Co	Ni	Ag	Zn	Cu	Cd	Mo	Bi	Pb	Mn	As	Sb	Tl	Ba	Mg	Sn
Pyrite																
1112	20	8	5	1,500	3,000	8	25	—	70	25	1,000	—	—	—	300	—
1116	15	5	1	800	150	—	10	—	50	25	1,500	—	—	—	—	—
1117	400	5	7	1,000	2%	10	—	7	50	40	1,000	—	—	—	100	—
1119	550	12	7	1,500	1.5%	7	25	—	80	250	600	—	—	—	550	10
1120	300	6	5	600	7,000	—	10	—	50	20	1,000	—	—	—	60	—
1121	150	7	10	600	800	—	35	3	35	20	700	—	—	100	100	—
1125	2,500	40	50	350	500	—	—	15	70	50	—	—	—	—	3,000	—
1202	800	10	3	500	—	—	—	20	70	15	600	—	—	400	600	—
1203	400	5	—	600	200	—	8	15	70	20	1,500	—	—	—	200	—
1205	2,000	15	10	200	200	—	—	75	700	25	1,000	—	—	150	1,500	—
1208	700	10	—	1,500	100	7	15	25	50	40	700	—	—	—	200	—
1209	400	5	10	250	1%	—	—	6	30	10	350	—	—	—	200	—
1210	300	7	—	400	200	—	—	20	100	30	1,000	—	—	—	500	—
1211	1,300	35	2	600	600	8	10	20	50	30	200	—	—	—	1,500	—
1214	600	20	1	500	200	—	8	5	70	40	250	—	—	100	1,000	—
1218	500	10	1	200	—	—	7	10	70	20	500	—	—	—	20	—
1301	20	15	1	1,000	50	10	35	—	100	70	1,500	—	—	—	20	—
1306	200	15	15	1,500	2.5%	10	—	30	500	100	2,000	300	40	750	1,000	10
1309	550	45	20	3,500	4%	35	6	30	150	40	1,000	—	—	100	500	8
1310	200	15	7	3,000	3,000	40	100	25	150	20	600	100	—	—	100	—
1312	500	8	45	3,500	1%	35	10	10	70	25	500	—	—	—	100	7
1313	1,000	10	6	1,500	1%	10	—	25	100	15	1,500	100	—	—	200	—
1318	500	15	5	800	3,000	5	25	10	100	70	1,500	—	—	—	800	5
1321	600	17	2	350	50	—	40	5	50	10	600	—	—	50	50	—
1323	500	15	1	850	—	—	25	—	50	20	1,000	—	—	—	400	—
1324	350	7	—	600	—	—	15	—	30	15	1,500	—	—	—	250	—
1702	600	10	5	1,500	400	6	15	—	100	45	800	—	—	100	100	—
1703	200	5	3	2,500	200	10	45	15	70	20	1,000	—	—	—	150	—
1706	1,100	30	6	650	8,000	—	20	10	80	60	1,000	—	—	300	1,500	—
1716	250	5	10	250	3,000	—	20	—	45	50	500	—	—	150	500	—
1721	400	30	10	6,000	6,000	75	15	—	100	150	350	—	—	100	600	—
1722	300	15	7	450	2,000	—	10	8	40	70	500	—	—	—	300	—
1803	600	20	5	500	600	—	15	20	65	50	350	—	—	—	600	—
1805	600	20	10	1,500	2.5%	—	10	—	100	100	600	—	—	100	400	5
1901	40	10	—	700	100	—	50	—	30	50	600	—	—	—	50	—
1902	350	7	25	1,500	7%	7	20	—	100	25	600	—	—	—	150	10
1903	60	10	—	1,500	600	35	30	—	40	70	400	—	—	—	15	—
1904	150	6	1	400	50	—	40	—	50	10	400	—	—	—	15	—
1905	200	6	5	550	100	—	35	—	100	20	600	—	—	—	15	—
1906	120	10	1	2,000	40	25	40	15	80	20	800	—	—	—	150	—
1907	200	10	1	2,000	150	15	35	8	50	20	700	—	—	—	15	—
1908	500	8	1	1,000	150	—	35	20	70	30	1,000	—	—	—	300	—
1909	300	8	3	2,500	3,000	30	35	10	70	40	500	—	—	—	20	—
1910	400	10	1	600	—	—	45	8	50	10	800	—	—	—	15	—
1911	1,000	20	3	1,500	3,000	15	50	25	300	20	1,000	—	3	—	60	—

第 III-16 表 (つづき)

Sample No.	Co	Ni	Ag	Zn	Cu	Cd	Mo	Bi	Pb	Mn	As	Sb	Tl	Ba	Mg	Sn
1912	450	15	8	1,000	1%	—	60	20	100	120	800	—	15	400	100	—
1913	200	10	100	700	2%	5	25	35	100	30	800	—	—	—	35	8
1914	20	8	20	450	2%	—	40	5	50	60	500	—	—	—	150	5
1915	50	10	5	250	1,500	—	15	—	35	35	1,000	—	—	—	600	—
1916	100	6	2	200	350	—	25	5	80	—	1,500	—	—	—	15	—
1917	300	6	1	100	20	—	35	—	70	35	500	—	—	—	10	—
1919	1,300	20	1	400	50	—	30	25	100	15	500	—	—	—	10	—
1920	700	15	1	1,500	—	10	35	6	100	30	400	—	—	—	250	—
1922	400	8	2	450	20	—	20	8	70	10	500	—	—	—	70	—
1923	400	4	1	150	—	—	45	8	40	10	350	—	—	—	10	—
1924	600	4	—	80	—	—	45	15	45	15	800	—	—	—	—	—
1925	450	4	2	1,000	40	—	8	20	70	30	600	—	—	—	70	—
1926	1,500	20	3	250	80	—	20	25	55	20	500	—	—	—	35	—
1928	1,000	10	5	1,000	100	—	20	20	100	20	800	—	—	—	70	—
1929	1,000	15	4	600	300	—	50	15	50	10	600	—	—	—	40	—
1930	1,100	30	4	3,500	250	20	75	20	100	70	1,000	—	—	—	100	—
1931	500	5	3	550	200	—	25	15	40	10	600	—	—	—	100	—
1932	800	10	4	700	2,000	—	20	20	55	10	800	—	—	—	150	—
1933	550	6	—	—	40	—	—	10	45	15	400	—	—	200	500	—
1934	500	10	3	600	600	—	40	15	70	10	600	—	—	—	650	—
1935	1,200	15	3	700	200	—	—	40	200	15	500	—	—	300	600	—
1936	1,000	6	4	800	500	—	—	25	80	30	400	80	—	—	1,500	—
2011	350	100	40	1,500	2%	—	100	40	1,500	60	800	80	—	1,000	300	6
2018A	200	130	250	1,000	5%	—	150	100	3,000	200	2,000	300	7	1,000	250	—
2018C	200	100	200	2,000	7%	8	300	40	6,000	300	250	—	—	2,000	750	25
2018D	130	150	200	3,500	8%	35	100	50	2,000	250	2,000	80	—	600	1,000	70
2021	70	40	20	1,500	1%	10	35	20	300	200	700	—	20	250	800	5
2023	200	20	50	1,500	1.5%	7	60	60	1,000	50	1,500	200	15	700	1,000	—
2202	100	5	6	1,000	600	—	8	20	200	25	400	—	—	—	200	—
2216	300	15	50	1.5%	4%	60	50	30	500	300	700	100	—	1,000	1,500	10
2217	50	7	30	2,500	1%	10	40	50	700	300	1,500	80	20	200	1,500	—
2219	10	10	10	1,000	600	—	20	30	250	200	1,000	150	30	800	100	—
2221	25	10	20	1,500	6,000	—	20	60	400	150	1,500	150	20	200	450	—
2222	8	30	200	5%	10%	1,000	150	60	3,500	800	4,000	800	6	5,000	2,000	8
2224	15	50	400	1%	6%	150	60	100	5,000	120	1,500	3,500	—	2,000	200	—
2226	3	7	30	1,500	1%	—	35	25	200	400	1,500	100	35	1,000	2,500	—
2227	5	8	40	1,300	8,000	—	20	30	200	250	1,000	80	20	3,000	250	—
2313	500	100	50	3,000	5%	—	15	10	350	200	5,000	—	20	2,500	400	20
2314	5	15	5	800	400	—	40	—	100	150	1,000	80	10	3,000	1,000	8
2315	—	7	4	1,000	1,000	—	10	—	70	30	800	—	—	800	100	—
2316	350	—	8	150	500	—	15	—	150	6	400	—	—	1,000	200	—
2320	10	8	10	800	3,000	—	10	20	300	60	1,500	100	5	5,000	40	—
2321	3	6	40	1,500	1.5%	20	—	—	150	200	800	—	—	—	—	—
2323	—	7	8	1,000	8,000	—	—	25	150	130	1,000	—	—	5,000	150	7
2324	50	5	4	750	20	—	—	—	60	50	1,500	—	—	250	100	—
2325	150	15	80	3,500	7%	30	35	—	250	60	5,000	100	—	8,000	100	35
2326	—	20	20	1,500	1%	—	15	—	200	50	1,500	100	—	8,000	30	15

第 III-16 表 (つづき)

Sample No.	Co	Ni	Ag	Zn	Cu	Cd	Mo	Bi	Pb	Mn	V	Cr	Sn	Mg	Ca	Ge
Magnetite																
1117	80	5	3	100	500	—	50	150	50	100	—	—	30	300	3,000	25
1119	40	7	2	80	500	—	40	30	50	150	20	—	35	300	5,000	25
1913	—	—	3	100	80	—	—	—	40	150	—	—	—	500	600	—
1914	—	—	3	150	50	—	—	—	40	200	—	—	—	300	400	—
1915	8	250	3	100	100	—	10	—	60	200	—	500	—	500	700	—

Sample No.	Co	Ni	Ag	Zn	Cu	V	Cr	Mo	Bi	Mn	Pb	B	Tl	Ga	Li	Ba
Gangue																
1205	70	—	30	150	1,000	8	—	6	500	300	3,000	—	35	25	100	700
1210	8	5	2	80	400	50	25	2	10	350	40	20	—	15	50	300
1211	20	—	2	2,000	1,000	2	—	10	50	550	50	—	—	40	150	100
1306	5	8	5	—	5,000	40	30	3	5	200	250	8	100	20	35	700
1318	2	—	—	—	50	—	—	—	—	1,000	—	—	—	10	100	80
2202	3	—	3	100	250	5	50	4	—	150	70	15	—	10	—	500
2316	15	—	5	100	1,000	15	30	20	20	40	250	—	70	20	—	1,000
2319	10	3	2	250	1,000	25	20	15	—	100	50	—	70	15	—	2,000

Sample No.	Co	Ni	Ag	Zn	Cu	Cd	Mo	Bi	Pb	Mn	As	Sb	Ba	Mg	Sn	Cr	V
Pyrrhotite																	
1120	200	15	5	300	1,500	—	20	10	70	30	300	—	500	300	8	—	—
1125	300	45	2	80	800	—	—	5	70	40	—	—	—	2,000	—	—	20
1211	100	5	1	400	500	—	—	70	50	500	250	—	—	700	—	—	40
1305	4	5	25	1,500	2,000	50	—	300	8,000	500	3,000	3,000	300	250	50	60	—
1306	70	30	5	1,000	2,000	—	—	25	500	50	350	400	500	1,000	—	—	—
1309	10	20	2	3,000	2,500	20	—	10	200	150	200	100	700	2,000	—	—	—
1310	60	10	25	1.5%	3%	200	40	20	250	200	700	—	80	700	25	40	—
1312	60	5	50	3,500	2%	35	7	15	100	40	300	—	—	300	20	—	—
1324	100	8	3	700	700	10	15	6	150	80	500	—	—	40	—	—	—
1702	200	7	2	500	400	—	10	10	250	150	200	—	—	300	—	—	—
1706	300	50	2	1,000	1,500	—	7	—	70	60	—	—	—	2,000	—	—	—
1716	—	—	—	300	50	—	—	4	50	15	—	—	—	60	—	—	—
1721	—	15	2	700	1,500	20	—	—	30	50	—	—	—	500	—	—	—
1722	15	50	—	400	600	—	—	5	20	20	200	—	—	200	—	100	—
1803	150	60	2	250	2,000	—	—	15	60	30	—	—	—	700	—	50	—
1805	70	20	3	200	3,000	—	—	—	50	40	—	—	—	150	—	—	—
1902	20	6	1	80	800	—	—	—	40	15	—	—	—	30	—	—	—
1913	60	20	100	500	5,000	—	40	15	40	400	—	—	—	1,500	5	—	—
1928	30	700	3	500	250	—	100	20	150	350	700	—	—	150	—	5,000?	—
1930	80	15	5	1,000	2,000	20	—	20	200	250	800	—	—	100	—	50	—
2011	10	50	100	800	1%	—	80	35	300	70	800	100	500	1,500	—	100	100
2018A	40	70	1,000	1,500	8%	20	60	100	1,500	100	1,000	200	1,000	300	—	100	—
2018B	100	50	100	2,500	1,500	60	70	60	500	70	300	—	400	500	30	—	—
2018C	3	20	400	1,000	7%	10	150	30	5,000	200	—	—	2,000	400	35	—	35
2018D	—	40	200	800	3%	15	50	25	1,000	100	2,500	100	800	300	20	—	—

第 III-16 表 (つづき)

Sample No.	Co	Ni	Ag	Zn	Cu	Cd	Mo	Bi	Pb	Mn	As	Sb	Ba	Mg	Sn	Cr	V
2021	20	200	50	1,000	1%	—	60	35	400	100	1,500	—	500	1,000	—	40	80
2216	70	20	3	200	1,000	—	30	40	100	40	—	—	—	600	—	—	—
2217	70	35	15	1,000	800	10	30	35	150	40	—	—	—	500	7	—	—
2223	35	30	1,000	4,000	8%	100	35	100	6,000	300	3,000	1,000	5,000	100	—	—	30
2313	—	25	3	300	4,000	—	15	—	80	40	—	—	500	100	—	—	—
2319	150	15	3	200	800	—	—	7	400	25	—	—	1,000	300	—	—	—
2325	70	30	5	400	6,000	—	—	—	70	20	250	—	—	15	—	—	20
1927	700	20	7,000	5%	1,500	2,000	80	1,000	2%	2,000	1,000	—	80	100	150	—	—
2203	4	10	8	1,500	100	—	—	—	300	750	—	—	800	600	—	40	2

Sample No.	Co	Ni	Ag	Zn	Cu	Cd	Mo	Bi	Pb	Mn	As	Sb	Ba	Mg	Sn	Tl	Au
Jamesonite																	
1305	250	100	3,500	3,000	5%	500	—	??%	??%	250	??%	??%	200	1,000	500	5,000	200

第 III-32 図からは, Co, As が明らかに黄鉄鉱に濃集する元素であること, Ni は磁硫鉄鉱に高濃度のものがやや多い傾向があることなどが読みとれる. Mn は黄鉄鉱-磁硫鉄鉱-磁鉄鉱-脈石の順にその頻度分布は高濃度側へずれている. 前述の大久喜鉱床の場合より以上に, 黄鉄鉱の Co 含量の濃度範囲が広がっているが, その原因の一部は性格の異なる各鉱床のデータを一つにまとめたことにも求められる. それは第 III-33 図からも明らかである.

前項で述べたように, 柵原鉱床の磁硫鉄鉱および磁鉄鉱は, 黄鉄鉱鉱床の形成後に熱変成作用を与えた火成活動によって, 黄鉄鉱から 2 次的に生成したと考えられている. このような熱変成作用で微量成分元素がどのような挙動を示すかは地球化学的に興味ある問題である.

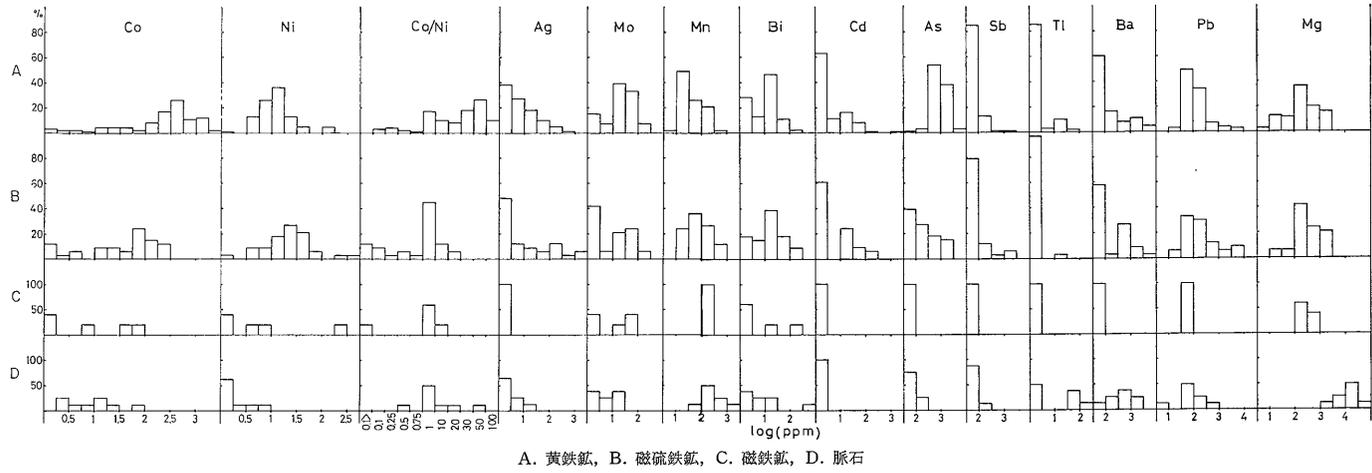
第 III-31 図 a および第 III-15 表で示してあるように, 試料 No. 1119, 1120, 1121 は一連の磁鉄鉱・磁硫鉄鉱・黄鉄鉱鉱石である. これらの試料からそれぞれ分離した黄鉄鉱の Co 含量は上記試料順に減少している. 同様の関係にある試料 No. 1721 と No. 1722 の間および No. 2313 と No. 2314 の間でも同じ傾向を示している.

磁硫鉄鉱が熱的影響により黄鉄鉱から変化して形成するとき, 黄鉄鉱中の微量元素のうち磁硫鉄鉱結晶に受け入れられるものはそのまま変成後の磁硫鉄鉱の微量成分としてとどまるものと考えられる. しかし, Co のように磁硫鉄鉱の結晶内に入り難い元素は周辺の未変成の黄鉄鉱へ移動するか, 微細な単独鉱物を形成するものと考えられる. 磁鉄鉱が熱的影響により磁硫鉄鉱から形成される場合も同様に考えられる. このようにして, 上述の Co の挙動は一応説明される.

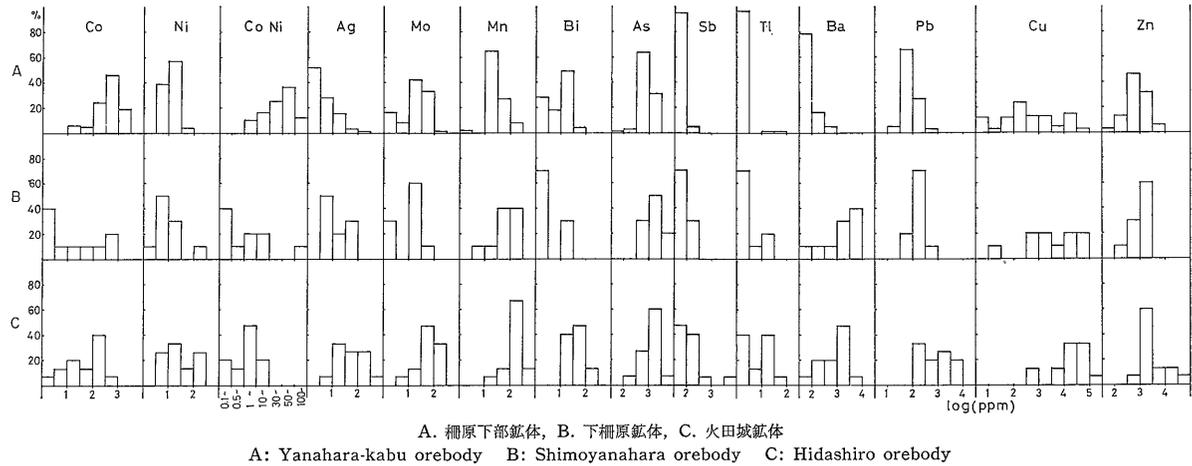
Co 以外の微量成分で Co のような系統だった傾向をもつものはみいだせない. Co, Ni, As などは黄鉄鉱結晶内に存在するものと考えられるが, その他の微量元素は混在する他の鉱物に関連するものがあり, その場合はその関連鉱物の混在量によって大きく変動するので検討の対象にはならない. Ni は磁硫鉄鉱中にも受け入れられるので, Co のような挙動を示さないものと思われる. また, As の場合は S と同様に揮発性の元素なので, 熱的影響によりガス化して S とともに逸失することが考えられる.

同一試料から分離した黄鉄鉱と磁硫鉄鉱について, 各微量元素の濃度比の対数値を頻度分布図として第 III-34 図に示した. この場合, 検出限界以下のものについては仮りに検出限界の値を示すとして扱ってある. 例えば, ある試料の黄鉄鉱の As は 600 ppm で, 同じ試料の磁硫鉄鉱の As が検出限界以下であった場合, As の検出限界は 100 ppm なので, この両鉱物の As の濃度は 6 となり, その対数値を図示した. また, 両鉱物で同量の場合 (対数値は 0) は図示されていない.

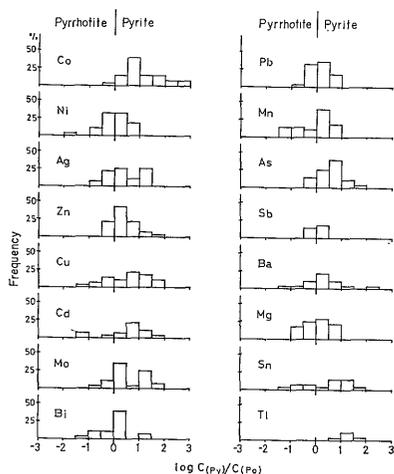
この図から, 共存する黄鉄鉱と磁硫鉄鉱との間では, Co と As は圧倒的に黄鉄鉱中に配分されることが示されている. いいかえれば, これらの元素は, 黄鉄鉱から熱的影響によって磁硫鉄鉱が生ずる際にも, 磁硫鉄鉱へはそれほど配分されなかったか, または残留しなかった元素であることを示している. このような傾向は Zn, Cd, Mo にも認められる. ただし, Zn と Cd に関しては閃亜鉛鉱の混在率を考慮する必要がある. Tl が検出されたのは黄鉄鉱と脈石鉱物で, 磁硫鉄鉱および磁鉄鉱に検出されることはなかった. 試料 No. 1305 の場合は



第 III-32 図 柵原鉱床産磁石鉱物中の微量元素の鉱物別頻度分布図
 Frequency distributions of minor elements in pyrite (A), pyrrhotite (B), magnetite (C) and gangue (D) from the Yanahara deposits.



第 III-33 図 柵原鉱床産黄鉄鉱中の微量元素の鉱体別頻度分布図
 Frequency distributions of minor elements in pyrites from different orebodies of the Yanahara deposits.



第 III-34 図 柵原鉱床の同一試料から分離した黄鉄鉱と磁硫鉄鉱の微量元素濃度比の頻度分布図

Frequency distributions of the ratios of each minor element contents in coexisting pyrite-pyrrhotite pairs of the Yanahara deposits.

共存する毛鉱との分離不完全のためである。

試料 No. 1125, 1803, 1805 は輝緑岩中の細脈の磁硫鉄鉱である。それらの産状から、この場合の磁硫鉄鉱は初生鉱物と考えられる。この場合も Co と As は圧倒的に黄鉄鉱中に配分されている。このように、初生磁硫鉄鉱も二次的に黄鉄鉱から生じたと考えられる磁硫鉄鉱も同様の特徴を示すこととなり、それらの間の識別は、微量成分の上からは、困難である。したがって、黄鉄鉱から変化して生じた磁硫鉄鉱が黄鉄鉱当時の微量成分をそのまま引き継ぐ訳ではなく、磁硫鉄鉱の結晶構造内に受け入れ難い元素 (例えば Co や As) は結晶外に移動させられたものと推察される。

各鉱体別に黄鉄鉱の分析データを分類して示した第 III-33 図から、各鉱体がそれぞれ成分的特徴を持つことが明らかに認められる。

Co は柵原下部鉱体に高含量のものが多く、YAMAMOTO et al. (1968) は柵原下部鉱体の 846 試料の鉱石について Co, Se, Fe, S を分析した結果、Co は鉱体内で累帯分布し、鉱体の南東部から西部へ Co 濃度がしだいに減少することを認めた。第 III-16 表で示した黄鉄鉱の Co のデータは YAMAMOTO et al. のデータとよく一致しており、Co の累帯分布を支持している。このことは試料の採取位置が偏在すると頻度分布も偏在することを意味することになるが、第 III-31 図 a-c で明らかなように、ここで用いた試料の採取位置は極端に偏在しているとは思えない。したがって、第 III-33 図の柵原下部鉱体

の頻度分布はこの鉱体の全体としての特性を示しているものと思われる。それは火田城鉱体や下柵原鉱体より全体として Co 含量が高いことを示している。

火田城鉱体には、とくに Cu, Pb, Zn, Ba の含量が高く、これらを主成分とする鉱物の共生度が高いことを暗示している。このような鉱物共生と関係があると考えられるが、Ag, Mo, Mn, Cd, Bi, Mg, As, Sb, Tl など、分析した元素のほとんどについて高含量を示す試料が多い。下柵原鉱体は火田城と柵原下部鉱体の中間的な特徴を示している。

このように、柵原下部鉱体と火田城鉱体とは、微量成分的に、全く異なる様相を呈している。このことは多分、この両鉱体が異なった環境の下で生成したことを暗示しているものと思われる。

IV. 含銅硫化鉄鉱鉱床中の微量元素の特性

わが国の硫化鉱物鉱床は熱水性鉱脈鉱床、接触交代鉱床、黒鉄鉱床、含銅硫化鉄鉱床の 4 種に大別される。これらの鉱床型は互いにその成因や鉱床と成因的に関連する火成岩の種類を異にしており、それらを反映して各共生鉱物の微量成分もそれぞれ特徴を持つものと考えられる。上記の 4 つのタイプのうち、前 2 者はその成因に関連した名称であり、後 2 者は鉱石の特徴に対して与えられた名称である。したがって、後 2 者に対しては鉱床の成因が重要な問題となり、古来、数多くの議論がなされ、いくつかの説が提起されてきた。

しかしこの成因論争に対する微量元素含量に関するデータ解析からの寄与は、わずかに黒鉄鉱床に対する高橋 (1966) や西山・港 (1973) の研究などおよび含銅硫化鉄鉱床に対する YAMAOKA (1962) や YAMAMOTO et al. (1968) などがあるにすぎない。

HEGEMANN (1943) は黄鉄鉱中の Co および Ni の分析データから、ヨーロッパ各地の層状含銅硫化鉄鉱床は堆積性起源の可能性が高いことを指摘しており、さらに CAMEL and JARKOVSKY (1965, 1967) は HEGEMANN の研究を発展させて黄鉄鉱中の Co および Ni 含量は黄鉄鉱を含む鉱床の成因を解明する指示元素となり得ると結論している。

本章においては上記の 4 つのタイプの鉱床の微量元素のデータを比較して、含銅硫化鉄鉱床の微量成分上の特徴を明らかにし、これらの微量成分が鉱床の変成度とともにどのように変化するかをみと上で成因的考察を行う。

IV.1 他種鉱床との対比

鉱石鉱物が鉱液より沈殿するさいに、微量元素は鉱液

の物理的・化学的条件および鉱物の結晶化学的特性にしたがって、最も入り易い鉱物中へ入ると考えられる。結晶化学的特性を異にする鉱石鉱物は各鉱物ごとに微量元素組成にそれぞれ特徴が現われる。したがって、物理的・化学的生成条件の異なる各種のタイプの鉱床の微量元素データを比較する場合には同一の鉱物で比較することが必要である。

含銅硫化鉄鉱床はその名のように、少量の黄銅鉱を含む黄鉄鉱を主とする鉱床である。その他のタイプの硫化鉄鉱床で普通にみだされる閃亜鉛鉱や方鉛鉱などはごく少量かまたは全くみだされない。黄銅鉱は黄鉄鉱粒子の間隙を埋める形で存在しており、その単体分離は非常に困難である。したがって、他種鉱床との比較対照鉱物としてはほとんど黄鉄鉱に限定される。

第 IV-1 図に分光分析法 (一部は原子吸光法) で定量された各種鉱床中の黄鉄鉱の微量成分を頻度分布図として示した。黒鉄鉱床のデータは高橋 (1962) および西山・港 (1973) の分析データを集計したものであり、浅成鉄脈およびゼノサーマル鉄床のデータは高橋 (1962) が東北日本内帯の鉄床区のデータをまとめたものから採用した。接触交代鉄床のデータは安藤 (1963, その他未公表) の分析データから黄鉄鉱に関するものを抜き出してまとめたものである。頻度分布のしきい値は、対比する都合上、上記文献で用いられている値を用いたので、第三章でしばしば示されている頻度分布図とは多少趣を異にしている。

第 IV-1 図を一見して、含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱は他のタイプの鉄床の黄鉄鉱と比較して Co, Ni および Mo が特徴的に高いことが判る。高橋 (1962) によれば、東北日本内帯鉄床区の黄鉄鉱は特徴的に Co, Ni に乏しく、鉄脈鉄床のうちゼノサーマル型の鉄床では比較的 Bi, In, Sn, Co 含量が高く、これらの元素はその他の鉄脈鉄床、黒鉄鉱床の順で減少する。また、黒鉄鉱床の黄鉄鉱には As, Mo, Tl, Sb の濃集が認められ、その傾向は閃亜鉛鉱、黄銅鉱の場合も同様であったと記述されている。含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱は、Co, Ni, Mo を除くと、黒鉄鉱床の黄鉄鉱にかなりよく似た微量元素組成を示している。このことはバルク試料の分析データと比較した結果においても同様であった (伊藤・佐藤, 1969)。

黄鉄鉱中の Co は一般に高温生成の黄鉄鉱ほど高含量を示すといわれている (HAWLEY and NICHOL, 1961; FLEISHER, 1955; HEGEMANN, 1943)。しかし、東北日本内帯鉄床区においてはそのような傾向は明確でない。接触交代鉄床のデータを加えると一層はっきりしなくなる。統計的には、これらの鉄床型の間にはほとんど差がな

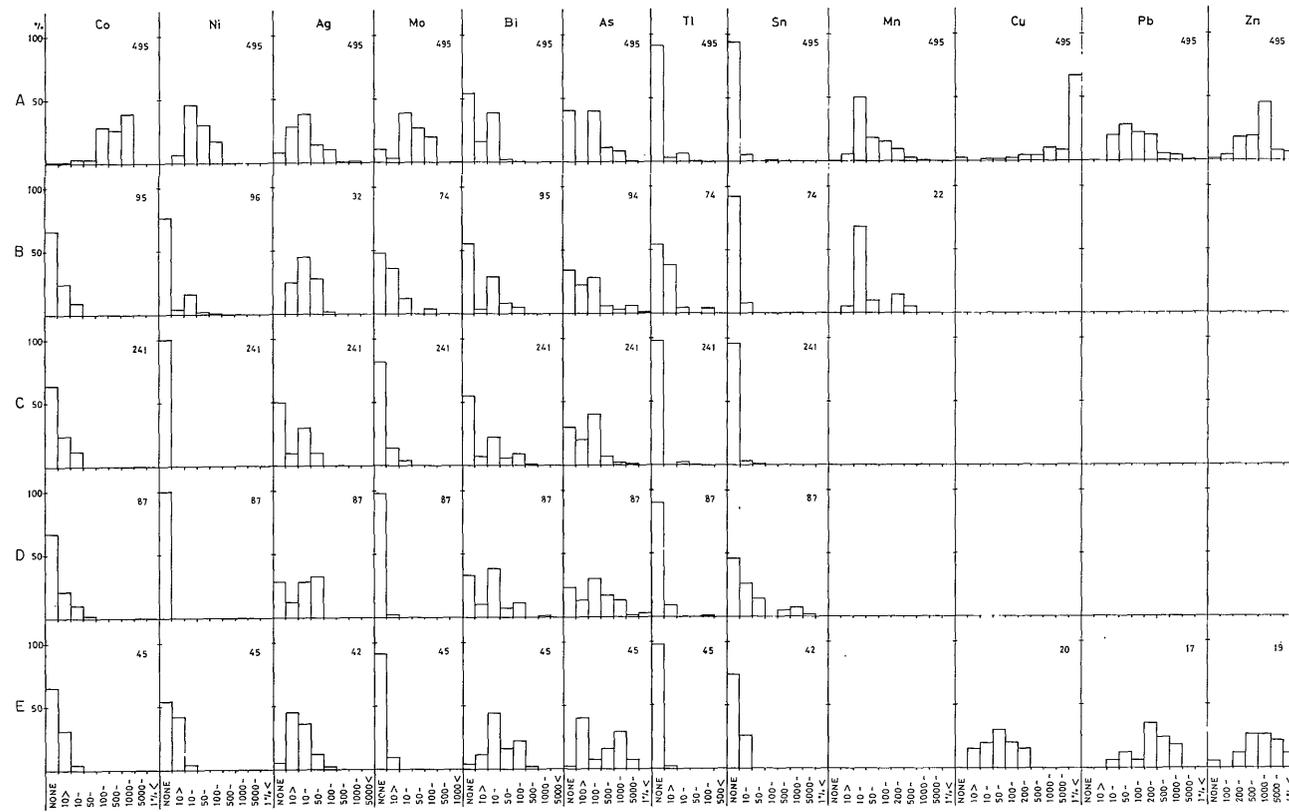
いといえる。東北日本内帯の鉄床も接触交代鉄床も酸性の火成岩に成因的に関係する点で共通している。一方、含銅硫化鉄鉱床は一般に塩基性火成岩に成因的に関係していると考えられる。火成岩中の Ni および Co は火成岩の Si 量の増加にしたがって減少することはよく知られた事実である (WAGER et al., 1957; NOCKOLDS and ALLEN, 1953-56; 林, 1958-59)。この事実から、Si 量の少ない火成岩 (塩基性) に由来する鉱液は Si 量の多い火成岩 (酸性) に由来するものよりも高濃度の Co, Ni を含むであろうと考えられる。ただし、Ni はマグマの分別過程の初期に Mg を含む珪酸塩に選択的に取り込まれる (VOGT, 1923) ので、残液における減少率は Co に比べて非常に大きいと考えられる。これらの推察から、黄鉄鉱の Co および Ni 含量が含銅硫化鉄鉱床で特徴的に高濃度を示し、東北日本内帯の鉄床と接触交代鉄床で特徴的に低濃度を示すのは上述の鉄床に成因的に関係する火成活動の性質の違いに起因すると結論される。

第 IV-1 図の黄鉄鉱中の Ag の検出頻度分布は各鉄床タイプで明瞭な差異を示していない。黄鉄鉱中の Ag のデータはかなり偶発的な要素が含まれており、その存在の一部は微細な銀鉱物または混在する黄銅鉱あるいは方鉛鉱に起因すると思われる。

黄鉄鉱中の Mo は含銅硫化鉄鉱床では比較的高濃度で検出されるが、黒鉄鉱床においてもしばしば検出される。脈状鉄床および接触交代鉄床の黄鉄鉱ではごくまれにしか検出されない。高橋 (1963, 1966) は低沸点のハロゲン化物を作る金属元素が黒鉄鉱床に濃集していることをみだしており、そのことを理由に黒鉄鉱床は高温の鉱液が急冷される条件をもつ場 (海底) で形成したと結論している。このような揮発性の元素には Mo, As, Tl などがあげられている。含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱にこれらの揮発性元素が検出されることは黒鉄鉱床との成因的類似性を示唆しているのかもしれない。黒鉄鉱床の中でも Mo は黄鉄部 (黄銅鉱と黄鉄鉱を主要鉱石鉱物とするゾーン) でより高濃度であることが知られており (高橋, 1966; 伊藤・佐藤, 1969), 含銅硫化鉄鉱床でも Mo 含量の高い試料は比較的 Cu 含量も高いものが多いことから、Mo の存在は Cu または黄銅鉱の存在となんらかの関係があるのかもしれない。

Bi および As は接触交代鉄床の黄鉄鉱に特徴的に高い。その他のタイプの鉄床の間ではあまり明瞭な差異を示さないが、より高温生成と考えられる鉄床ほど低含量の黄鉄鉱の比率が低くなる傾向が認められる。

黄鉄鉱中の Tl は黒鉄鉱床でしばしば検出され、含銅



A: 層状含銅硫化鉄鉱脈, B: 黒鉱脈, C: 浅成鉱脈, D: セノサーマル脈, E: 接触交代脈
 A: Bedded cupriferos pyrite deposits B: Kuroko deposits C: Epithermal deposits
 D: Xenothermal deposits E: Contact metasomatic deposits

第 IV-1 図 黄鉄鉱の微量成分の脈床タイプ別頻度分布図 (単位, ppm. 右肩の数字はデータの数)
 Frequency distributions of minor elements in pyrites from the deposits of different types (in ppm).

硫化鉄鉱床でも土倉鉱床および柵原鉱床の一部にかなり普遍的に検出される。その他のタイプの鉱床の黄鉄鉱中にはほとんどみだされない。前述したように、Tl も黒鉄鉱床と含銅硫化鉄鉱床との成因的類似性を示唆する元素の一つと考えられるが、含銅硫化鉄鉱床の場合はこの元素の存在はかなり地域的な要因が強い。

Sn はゼノサーマル型の鉱床の黄鉄鉱に特徴的に高濃度で検出される。その他のタイプの鉱床の黄鉄鉱にはほとんど検出されない。

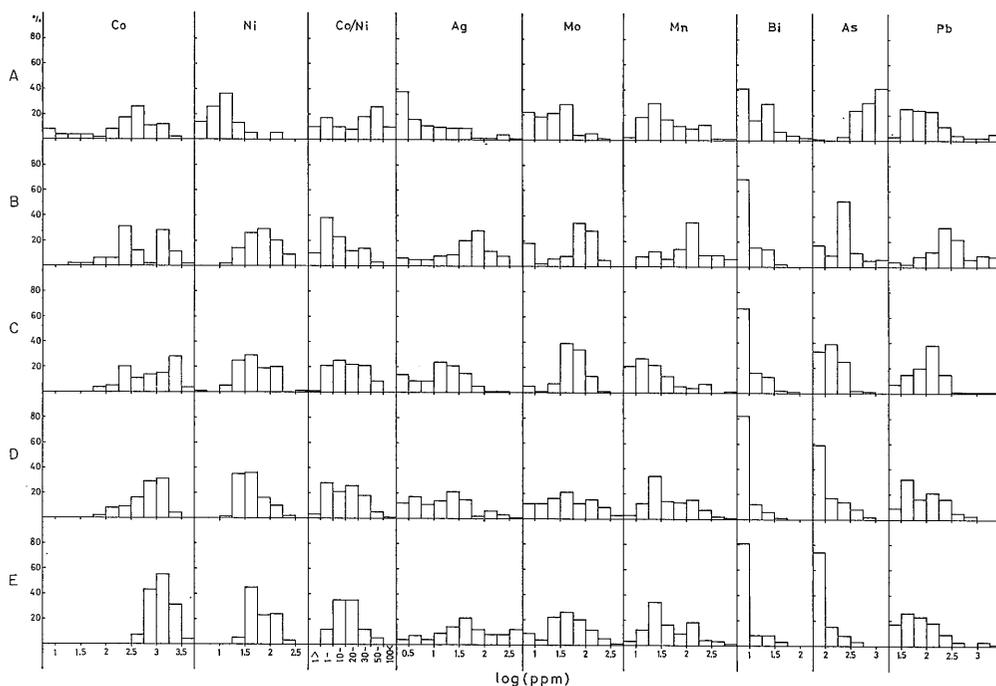
黄鉄鉱中の Mn については鉱脈および接触交代鉱床におけるデータを欠いているが、黒鉄鉱床と含銅硫化鉄鉱床のこの元素の頻度分布はよく似たパターンを示している。

黄鉄鉱試料に Cu, Pb, Zn が検出される場合は、その大部分は混在する黄銅鉱・方鉛鉱・閃亜鉛鉱に由来していると思われる。含銅硫化鉄鉱床の分析試料では Cu の高濃度がきわだっており、混在する黄銅鉱中に含まれる微量元素の寄与率が問題である。FLEISCHER (1955) の集計によれば、黄銅鉱に特徴的な元素は Se でその他に In, Mn, Ni, Ag, Sn などが比較的良好に検出される元

素としてあげられている。黄鉄鉱と共生する黄銅鉱は Co, Ni, Mn の含量が黄鉄鉱より小さいことが GAVELIN and GABRIELSON (1947) によって確かめられている。伊藤・佐藤 (1969) は盧光映のデータとして黒鉄鉱床で共存する黄鉄鉱と黄銅鉱の分析値を比較させているが、それによれば As, Co, Ni は明らかに黄鉄鉱に濃集し、Cr, In, Sn は黄銅鉱に濃集することが認められた。その他の元素、たとえば Bi, Mo などはこの両鉱物でほとんど差がない結果となっている。これらのことから、混在する黄銅鉱に本質的に由来したと考えられる元素は第 IV-1 図で取り上げられている元素のなかでは Sn, (Ag) ぐらいで、黄銅鉱の混在量はむしろ黄鉄鉱の微量元素含量を稀釈する効果しかないと考えてよい。したがって、含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱が他のタイプの鉱床と比較して Co, Ni, Mo が高含量であるという特徴は、高濃度の Cu が検出されていても失われぬ。

IV.2 変成度との関係

わが国の含銅硫化鉄鉱床の大部分は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性岩を母岩とし、広域変成作用を受けている。変成作用



A: 柵原鉱床 (92 試料), B: 土倉・大久喜鉱床 (65 試料), C: 天竜川流域・新宮鉱床 (85 試料), D: 飯盛・佐々連鉱床 (179 試料), E: 白滝鉱床 (74 試料)

A: Yanahara deposits B: Tsuchikura and Okuki deposits C: The deposits in Tenryu River Basin and Shingu deposits D: Imori and Sazare deposits E: Shirataki deposits

第 IV-2 図 含銅硫化鉄鉱床産黄鉄鉱中の微量元素の変成度別頻度分布図

Frequency distributions of minor elements in pyrites from the bedded cupriferous pyrite deposits grouped by their metamorphic grade (The metamorphic grade increases in descending order).

の強弱に応じて鉱床周辺の岩石は一定の変成相を示す変成岩となっている。これらの変成岩中の硫化鉱物鉱床も母岩と同程度の強さの変成作用を受けていると考えられている。この広域変成作用(動力変成作用)によって鉱石鉱物は再結晶し、変成度が強まるにつれて結晶粒子が粗大化するといわれる。

変成作用の強度とともに造岩鉱物がどのように変化するかは 19 世紀末以来数多くの研究が行われ、最近では各変成相に対する熱力学的考察が加えられて、かなり数量的な解釈がなされるようになってきた。しかし、変成作用による鉱物の再結晶の際に鉱物中の微量元素がどのような挙動を示すかはよくわかっていない。

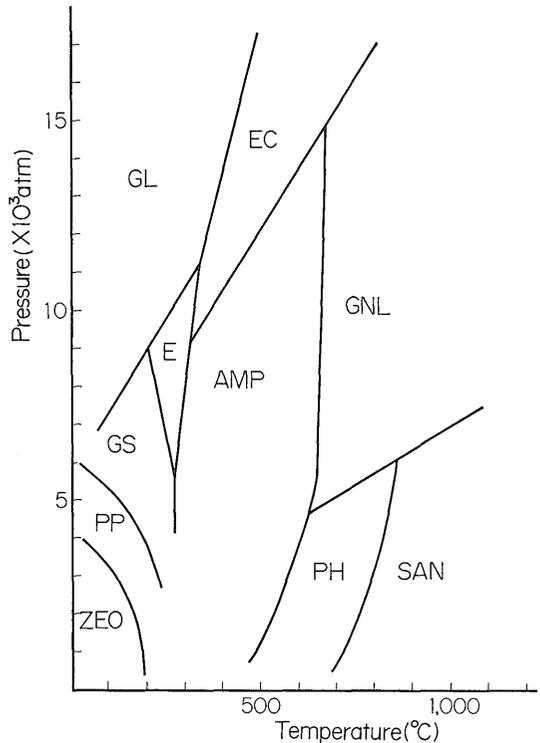
HEGEMANN (1943) や CAMBEL and JARKOVSKY (1967) は変成度の異なる同生鉱床中の黄鉄鉱の Co と Ni 含量を比較して、黄鉄鉱中の Co は変成度が高くなるにつれて増加する傾向を見いだしている。しかし、CAMBEL らの比較した変成鉱床のうち、高度の変成を受けた鉱床の中には、広域変成後に花崗岩質貫入岩による熱変成を受けた鉱床も含まれており、この重複した熱変質が微量元素の分布に与えた影響については考慮されていない。動力変成作用においても、高変成度領域では圧力とともに温度も上昇したと考えられる。この場合の温度上昇は圧力の上昇を伴っているという点で花崗岩質岩石による熱変質の場合とは微量元素の挙動におよぼす効果が異なるものと思われる。広域変成作用および熱的変質作用のいずれも鉱物中の微量元素の分布に影響を与えているとすれば、これらの変成作用の間で微量元素の移動方向が異なることも考えられ、また、同じ温度でも加圧下の方がより容易に元素の移動が起こることも考えられる。

第 IV-2 図は本研究で取扱った含銅硫化鉄鉱床を変成度に応じて分類し、その黄鉄鉱中の微量元素のデータを頻度分布図としてまとめたものである。

柘原鉱床の変成相は低圧高温の輝石ホルンフェルス相に属し、以下の各鉱床の変成相とは全く異なる熱変質相である。本鉱床の動力変成作用による変成度はきわめて微弱であったと考えられているが、鉱床の母岩は広範囲にホルンフェルス化していて、動力変成作用を受けていたとしてもその変成相は消失してしまっているものと思われる。

土倉鉱床は未変成ないし弱変成の古生層中に胚胎する鉱床で、低温低圧の沸石相またはそれ以下の変成度である。大久喜鉱床は未変成の秩父古生層と高変成の三波川結晶片岩帯の中間に位置する“みかぶ帯”中にあり、藍閃石片岩相 (WATANABE et al., 1970) またはパンペリ

石-緑簾石-陽起石相 (SUZUKI et al., 1972) を示し、緑色片岩相と沸石相の間の変成相(都城, 1965 の変成相分類ではブドウ石-パンペリ石変成グレイワケ相, 第 IV-3 図)に相当するものと思われる。ここでは低温低圧の弱変成相群として、土倉鉱床と大久喜鉱床を一括した。



GL: 藍閃石片岩相, EC: エクロジサイト相, 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: サニダイト相, ZEO: 沸石相, PP: ブドウ石-パンペリ石変成グレイワケ相

GL: glaucophane schist facies EC: eclogite facies GS: green schist facies E: epidote-amphibolite facies AMP: amphibolite facies GNL: granulite facies PH: pyroxene hornfels facies SAN: sanidinite facies ZEO: zeolite facies PP: prehnite-pumpellyite metagreywacke facies

第 IV-3 図 各変成相の温度・圧力範囲の概念図(都城, 1965, p. 307 より)

Temperature and pressure ranges of metamorphic facies (after Miyashiro, 1965, p. 307).

天竜川流域の鉱床群は緑色片岩相を示す母岩中に胚胎しており、曹長石斑晶で特徴的な点紋帯より下位層準の無点紋帯中に存在している。新宮鉱床も緑色片岩相のうち無点紋帯中に存在する。そこで、これらの鉱床をここでは無点紋帯緑色片岩相の鉱床として一括した。

飯盛鉱床および佐々連鉱床はともに緑色片岩層のうち

点紋帯中に存在し、変成度はいずれも藍閃石片岩相から緑簾石角閃岩相への漸帯に属している (BANNO, 1964; KANEHIRA, 1970 b). 藍閃石片岩相領域の低圧部では温度の上昇とともに変成相は緑色片岩相を経て緑簾石角閃岩相へ進むのであるが、高圧部では緑色片岩相を欠いて緑簾石角閃岩相へ移行することが知られている (第 IV-3 図). そこでここでは天竜川流域の鉱床群よりも変成度の高い点紋緑色片岩相相当相として一括した。

白滝鉱床は緑簾角閃岩相にほぼ相当する変成相を示す点紋緑簾角閃片岩中に胚胎しており、わが国の含銅硫化鉄鉱床の中で最も高度の動力変成を受けた鉱床の一つである。

以上のように第 IV-2 図では、柵原鉱床を除いて、図中下位の鉱床群ほど変成度が増加するように並べてある。

第 IV-2 図で上位から下位へ最も明確に規則的に変化しているのは As の頻度分布である。変成様式の異なる柵原鉱床は一応除外しても、変成度が増加するにつれて、その頻度分布のピークの位置は低濃度側へ移行し、100 ppm (検出限界) 以下の試料の頻度はしだいに増加している。As は他の金属元素と違って、Se などとともに、黄鉄鉱中の S の位置に存在しているものと思われる。また、この元素は S などと同様に揮発性の元素として分類される。そこで、変成度の増加が温度の上昇を伴っているものとすれば、このような揮発性元素は温度上昇とともにガス化して移動することが考えられる。しかし、柵原鉱床の場合のような低圧高温の変成においてはこのようなガスの移動は容易に起るであろうが、高圧中温の変成においては移動し難いものと思われる。また、As の分布は Tl などと同様に地域的な要素も強く、同程度の変成度である飯盛鉱床と佐々連鉱床ではその頻度分布は大いに異なる。一般に、四国中央部の佐々連・白滝・新宮の各鉱床の黄鉄鉱の As は低濃度である。この地域的な要因が第 IV-2 図の頻度分布に強く反映していることが考えられるので、第 IV-2 図から直ちに As の頻度分布を変成度と関連づけるのは早計であると思われる。また、例えば佐々連鉱床では金砂鏝の下部レベルはその他の鏝よりも変成度が高いと考えられているが、佐々連鉱床の試料の中では金砂鏝下部からの試料によく As が検出される。この事実は第 IV-2 図の傾向と逆行する。よく As の検出される飯盛地区の鉱床においても麻生津鉱床からの黄鉄鉱にはあまり検出されない。これらのことから、第 IV-2 図での明瞭な傾向にもかかわらず、As と変成度との関係はなお不明である。

柵原鉱床の黄鉄鉱の Co 含量は変動が大きく、その下

部鉱体では Co 濃度に関して累帯分布していることが知られている (YAMAMOTO et al., 1968). この分布は熱変質の結果ではなく、初生的なものと考えられる。また、付近の火田城鉱体とは微量成分的に大いに異なっており、柵原本鉱体と火田城鉱体とは生成環境が違っていたと推論される。形態的にも火田城鉱体は三波川結晶片岩帯の普通の含銅硫化鉄鉱床とよく似ているが、柵原本鉱体はかなり違っている。これらのことから、柵原本鉱体に関しては、いわゆる一般的な層状含銅硫化鉄鉱床とは成因的に異なっている可能性もあり、変成様式も異なるので、変成度との関連で他の同種鉱床と比較するのは適当でないと思われる。

Co および Ni は、上述の As と同様、黄鉄鉱と本質的に結びつけられている元素である。わが国の各種の鉱床の中で含銅硫化鉄鉱床に特徴的に高濃度を示す元素であることは前節で述べた。第 IV-1 表に示したように、

第 IV-1 表 各変成度グループ別の黄鉄鉱の平均 Co および Ni 含量

Average Co and Ni contents in pyrites from the bedded cuprififerous pyrite deposits of different metamorphic grade.

鉱床群	試料数	Co 平均値 (ppm)	Ni 平均値 (ppm)
柵原	92	430	19
土倉・大久喜	65	786	81
天竜川流域・新宮	85	1,205	62
飯盛・佐々連	179	774	52
白滝	74	1,274	70

Co および Ni の平均値は、柵原鉱床を除くと、変成度別の各グループでそれほどの差異はなく含銅硫化鉄鉱床の特徴を保持している。しかし、Co の濃度範囲は変成度の増加とともに狭くなり、とくに低濃度の Co の頻度がしだいに減少する。Co に関しては変成度が高くなるにしたがって均質化する傾向があるといえる変えることができる。Ni の頻度分布においてはこのような傾向はみいだせず、濃度範囲またはピークの位置など、頻度分布上の特徴に変成度と関係するものは認められない。このような Co と Ni の違いは地球化学的な性格の違いによるものと考えられる。これらに関しては次章で詳述する。

黄鉄鉱の成因的な指示成分として Co および Ni とともに Co/Ni 比がよく用いられる。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 比が高いことをみだしており、堆積起源の黄鉄鉱は一定含量の Co (20 ppm) および Ni (200 ppm) を含み、含銅

硫化鉄鉱鉱床では変成度の増加とともに Co/Ni 比も増加すると述べている。これに対して CAMBEL and JARKOVSKY (1967) は変成作用の強弱による黄鉄鉱中の Co および Ni の変動についての HEGEMANN の推論を支持しながらも、堆積性黄鉄鉱の Co と 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、CAMBEL とも堆積性黄鉄鉱の特徴は広範囲に亘って Co および Ni 含量が一定であることであるとして HEGEMANN のその部分の結論を肯定している。

第 IV-2 図の Co/Ni 比の変成度による変化は、先に伊藤 (1971) が土倉鉱床、天竜川流域の鉱床群、白滝鉱床の間で認めた傾向ほどははっきりしたものではないが、低変成度の鉱床から高変成度の鉱床へ全体として高い値の頻度がしだいに多くなる傾向が一応認められ、HEGEMANN の推論を支持しているように思われる。しかし、この場合いずれの鉱床においても変成前の Co/Ni 比は同じ頻度分布を持っていたことを仮定せねばならない。しかしながら、非変成または低変成の土倉鉱床、大久喜鉱床および柵原鉱床中の火田城鉱体などのデータを比較すると、CAMBEL らの主張のように、地域ごとあるいは鉱体ごとに Co/Ni 比の頻度分布は異なるものようである。Co/Ni 比の変成度による頻度分布の変化がやや不明瞭なのはおそらくこのことが原因しているのであろう。

Ag および Mn の頻度分布からは変成度の違いによる系統的な変化は全く認められない。これらの元素は検出される濃度範囲も広く、その検出はかなり偶発的であるので、黄鉄鉱結晶との結び付きは弱く、むしろ混在する他種鉱物との結び付きの方が強いと考えられる。したがって、黄鉄鉱の分析データによる第 IV-2 図にはこれらの元素の変成時の挙動は反映されていないものと思われる。

Mo は変成度の増加につれてその頻度分布がわずかに低濃度側へずれていく傾向が認められる。Mo の Fe および Ni に対する地球化学的近親性が推察されている (FAIRBRIDGE, 1972) が、黄鉄鉱と Mo との関係はほとんど全くわかっていない。前節で、Mo の存在は黄銅鉱の存在と関連するかもしれないことを述べた。したがって、Mo と変成度との間の関係は混在する黄銅鉱によって弱められているのかもしれない。

Bi は柵原鉱床を除く含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱には検出頻度も検出濃度もわずかで、変成度による変化ははっきりしない。

Pb は一見変成度の増加とともに明らかに減少する傾向が認められる。しかし、黄鉄鉱と Pb との関係は不

明で、黄鉄鉱試料に Pb が検出される場合はむしろ方鉛鉱その他の鉛の鉱物の混在と解釈されることが多い (FLEISHER, 1955)。含銅硫化鉄鉱床のいずれの鉱床においても、Pb の検出濃度範囲は非常に大きく、かつ偶発的であることは鉛鉱物の混在を裏づけているものと思われる。しかし、少数例を除いて、方鉛鉱の存在は記載されていない。

IV.3 黄鉄鉱の微量成分に見られる地域性

この章においてこれまで各鉱床のデータを、地質的および鉱石鉱物組成の類似性から、含銅硫化鉄鉱床として一括して取り扱ったり、同程度の変成度で分類したりした。しかし、各鉱床は各地に点在しており、おのおの地域的な特性を有している場合もある。

その典型的な例は土倉鉱床の黄鉄鉱に高頻度で検出される Tl である。Tl はこの他柵原鉱床の火田城鉱体にもかなりの頻度でみいだしされ、下柵原鉱体および柵原下部鉱体の黄鉄鉱および脈石鉱物にもときどき検出される。また、柵原鉱床の場合は下盤の変輝緑岩中に細脈状の黄銅鉱+毛鉱、 $Pb_2FeSb_6S_{14}$ がみいだしされているが、この部分は大量の Tl (0.5%) を含有していた。一方、三波川結晶片岩帯に多数分布する含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱には Tl は全く検出されない。

このような Tl についての地域性は HAWLEY (1952) もカナダ東部の鉱床区においてみいだししている。その他、KAGAYA (1962) も Tl はある限定された地域にのみ存在する元素であると論述している。

Tl は親石元素でもあり、親銅元素でもある。そのイオン半径の類似からも推察されるように岩石中では K^+ を置換して長石や雲母などの鉱物に含まれ、親銅元素として行動する場合はその共有結合半径および金属結合半径の類似から Pb を置き換えて方鉛鉱などに含まれることが知られている (GOLDSCHMIDT, 1954)。しかし、土倉鉱床の場合も柵原鉱床の場合も Pb との相関度はそれほど高くない。また、しばしば高濃度の Pb 含量を示す大久喜および白滝鉱床の場合は、大久喜鉱床の試料 No. 1901 に 70 ppm の Tl が検出されているのみで、ほとんど全く検出されない。土倉鉱床および火田城鉱床は全体として比較的高 Pb 濃度地域でもあるので Tl と Pb との関係は一概に否定できないが、上記の理由から、Tl の検出は地域的な特性であると思われる。

前節で述べたように、黄鉄鉱の As の含量にもこのような地域性が認められる。もっとも、分光分析法による As の検出感度は非常に悪く、100 ppm 以下は検出されないので狭い濃度範囲での比較しかできないが、相対的に低濃度の地域 (例えば四国中央部の含銅硫化鉄鉱床)

または鉱体 (例えば飯盛地区の麻生津鉱体) が認められることは確かである。

これらの元素以外にも厳密な意味では全ての微量元素濃度に、ある程度の地域的または局所的な特徴が存在して当然である。例えば土倉鉱床では Co 濃度に関して 2 種類の鉱化作用があった可能性も指摘されるし、佐々連鉱床においても金砂錫の黄鉄鉱は同じ鉱床の他の各錫に比べてとくに Co 含量が低い。それでもなお、Co および Ni 含量に関しては、他のタイプの鉱床の黄鉄鉱に比較すれば桁違いの高含量で含銅硫化鉄鉱床としての特徴を保持している。

広範囲に比較的均質な鉱体を形成させたであろうと考えられる海底噴気堆積性鉱床として含銅硫化鉄鉱床を見る立場から、このような黄鉄鉱の微量成分に認められる地域性を考えるとすると、それぞれの地域で鉱床を生成させた鉱液は、大局的には共通した各種の性格をもつが、組成上わずかな差異があったことを示している。そのような差異は鉱液をもたらしたと考えられる火成活動の特徴を反映しているか、または鉱床生成場の環境を含む地質条件の差異に起因するものと考えられる。これらのいずれの要因が決定的に作用したものは明らかでない。

IV. 4 成因的考察

含銅硫化鉄鉱床は一般に母岩の地層とほぼ整合的に胚胎し、巨視的に見れば、薄い膜状の鉱層が地層間に差し込まれている感を与える鉱床である。鉱床母岩は広域変成作用によって激しく変形、変質されており、その原岩およびその原形を推定することは容易でない。このことがこれらの鉱床の成因的解釈をめぐって古くから後生説と同生説の対立をもたらした主な原因であるが、ここに取り扱った微量元素のデータを鉱床の成因に関連づけて解釈するに当たっても、変成過程における元素の挙動を究明することはまずなによりも重要な問題である。

IV. 4. 1 変成過程での元素の挙動

都城 (1965) は変成過程における元素の移動拡散の問題について詳細に考察した。その結果、広域変成作用は H_2O に関して開いた系であり、累進変成地域では累進的に鉱物構成が変化して H_2O を放出すると推論した。ここで放出された H_2O は圧力の低い上方へ移動することになる。ただし、この H_2O を主とする流体相の流動現象は低温の変成過程でほぼ完了し、高温変成過程では流動できる流体がもはや存在しないような状態で変成作用が進行すると考えた。また、Si, Al, Ca, Na などの造岩元素は水に溶け易いので、ある場合には、 H_2O の流動に伴って移動することがある。低温変成作用で石英、

アルバイト、緑簾石、方解石などの移動富化または脈形成がみられるのはそのためであろうと推察している。

一方、広域変成作用による原子の固相拡散は、実験的考察によっても、野外試料の観察に基づく考察によっても、非常に小さく、その拡散距離はイオン半径や変成温度の増加とともに増加するが、おそらくその桁は 100 万年の間に数 mm からせいぜい数 cm 程度であるらしい。

都城が指摘しているように、変成作用で長距離の元素の移動があるとすれば、それは粒間拡散による H_2O の移動に伴ったものであろう。 H_2O を含む系で地球化学的に特に重要な因子となるのは、 Z/r (ここで Z は電荷、 r はイオン半径) で表わされる元素のイオンポテンシャルである。水に可溶性な元素は、イオンポテンシャルが低くて陽イオンになり易い元素 ($Z/r < 2$) とイオンポテンシャルが高いために陰イオンになり易い元素 ($Z/r > 7$) である。一般に親鉄元素または親銅元素に分類される元素は中程度のイオンポテンシャル ($2 < Z/r < 7$) をもち、水解体元素に含まれる。したがって、これらの元素は変成作用で生ずる H_2O の流動とは行動をともにしない元素であると考えられる。

このようなことから、親鉄または親銅元素は少なくとも大規模な固体拡散も流体を介した拡散も行わず、変成後の試料片でそれらの元素が占めている位置は変成前に占めていた位置からたかだか顕微鏡的な距離しか移動しなかったであろうと考えてもよさそうである。

IV. 4. 2 鉱床成因指示元素

前述したように、HEGEMANN や CAMBEL らは黄鉄鉱中の Co および Ni が黄鉄鉱を含む鉱床の成因を指示する元素となり得ることを示した。HEGEMANN はドイツを中心にヨーロッパ各地の各種の鉱床からの黄鉄鉱 641 試料のデータから、CAMBEL らはチェコスロバキアの各種の鉱床からの黄鉄鉱約 800 試料のデータに HEGEMANN のデータを含む文献からのデータを加えて統計的処理を行って結論を引き出している。

彼らによれば、堆積性黄鉄鉱は 1 地域あるいは 1 鉱区内で Co および Ni 含量がほぼ一定で、量的には Ni の方が Co よりも高い。HEGEMANN は量的に Co 0.002%, Ni 0.02% で一定であるとしたが、CAMBEL らは地域ごとあるいは鉱床ごとにそれらの量が異なり、ある場合には Co 含量の方が Ni 含量よりも高いこともあると訂正した。いずれにしてもかなり広域に亘って、Co および Ni に関して均質であることが堆積性黄鉄鉱の特徴である。これらの堆積性黄鉄鉱は変成作用によって再結晶すると相対的に Co 含量は Ni 含量より高くなる事実が認められている。

マグマ性鉄床のうち、深成岩起源の熱水性黄鉄鉱はその Co および Ni 含量が 1 鉄床あるいは 1 鉄塊試料中ですら一様でないことが特徴である。また、火山地帯のサブボルカニック黄鉄鉱は比較的一様な Co および Ni 含量を示し、濃度的には深成岩起源の黄鉄鉱より低い。サブボルカニック黄鉄鉱のこの均質性は深成岩起源黄鉄鉱と堆積性黄鉄鉱の中間に位置する。マグマ起源の熱水性黄鉄鉱は一般に Ni 含量より Co 含量が高い。

わが国の黄鉄鉱のデータはある種の鉄床に片寄っているために、このような HEGEMANN や CAMEL らの経験的結論を確かめることはできないが、これらの結論を参照して含銅硫化鉄鉱のデータを解析し、その成因を考察することとする。

IV. 4.3 含銅硫化鉄鉱鉄床の成因

含銅硫化鉄鉱鉄床の成因論争で最大の争点は、この種の鉄床が母岩と共生か後生かという点である。同生的立場からは堆積性鉄床としての特徴が、後生的立場からは鉄脈性鉄床の特徴が証明されなければならない。

HEGEMANN や CAMEL らの経験的結論によれば、堆積性鉄床の唯一の判定規準は黄鉄鉱の Co および Ni 含量が広範囲に亘って均質であることであった。第 IV-2 表に HEGEMANN や CAMEL らのデータおよびわが国の含銅硫化鉄鉱鉄床のデータから、Co および Ni の濃度範囲、平均値、標準偏差、変異係数(標準偏差/平均値)を示した。ただし、ここでもこれらの統計値を求める計算はデータの対数値を変数として用いている。したがって、これらの数値は横軸に対数値をとった頻度分布図に対応するものである。なお、平均値は計算結果の対数値より実数値へ変換して表示してあるが、変異係数を求める際には元の対数値を用いている。表示してある平均値は算術平均より常に小さな値となる。それは例えば 10 と 100 との間の対数値の平均が約 32 となることから明らかである。また、変異係数はこの値が小さいほど均質であることを表わしている。

HEGEMANN は算術平均および感覚的に、CAMEL らはグラフ法から結論を導いているが、第 IV-2 表に示したようなデータ処理で得られた値も彼らの結論をある程度裏付けている。すなわち、熱水性鉄脈鉄床のデータはいずれもほぼ 40% 前後の変異係数を示しているのに対して、堆積性鉄床と考えられた層状硫化鉄鉱鉄床のデータのそれは 10% 前後である。HEGEMANN の堆積性黄鉄鉱のデータの変異係数が高いのはヨーロッパ各地の非常に広範な石炭層、頁岩、その他の堆積岩中の黄鉄鉱の集計であるため、CAMEL らが指摘しているように、地質環境の似ている狭い地域をとればこの値は非常に小

さくなる。CAMEL らの低変成の層状硫化鉄鉱鉄床のデータでも、個々の鉄床または鉄床区では一般に変異係数は小さくなる。このことは、Co および Ni の比較的広域に亘る均質性のみが堆積起源黄鉄鉱の判定規準であるが、その存在量は地域ごとに異なっていてよいとする CAMEL らの主張と一致する。一方、サブボルカニック熱水鉄床は中程度の均質性を示すとされていたが、その変異係数は最も大きな値を示している。これはグラフ法による感覚的な読みと数値計算との差異である。

本研究で試料を採取したわが国の含銅硫化鉄鉱鉄床の Co および Ni の変異係数は約 20% であった。各鉄床単位では大部分が 10% 前後の変異係数を示し、きわめて均質であることを示している。Ni の変異係数は一般に Co のそれよりも高いが、CAMEL らの層状硫化鉄鉱鉄床と比較すると日本各地の含銅硫化鉄鉱鉄床は Ni に関してかなり均質である。

柵原鉄床は他の含銅硫化鉄鉱鉄床と異なり、Co および Ni の頻度分布は広い濃度範囲を持ち、それらの変異係数は 34% でかなり大きな値となった。試みに柵原鉄床のデータを除いて、含銅硫化鉄鉱鉄床全体の平均値、標準偏差、変異係数を計算した結果、Co についてはそれぞれ、676 ppm (算術平均は 959 ppm), 0.405, 0.143 となり、Ni については 51 ppm (算術平均は 62 ppm), 0.270, 0.158 となった。これらの値は含銅硫化鉄鉱鉄床全体についても十分な均質性を保っていることを示しており、この種の鉄床が成因的に類似し、しかもほぼ同一の地質環境で鉄床形成が行われたことを暗示するものである。

このような均質性は CAMEL らの結論によれば堆積性の黄鉄鉱であることを示唆する。しかし、堆積性黄鉄鉱は一般に Co 含量より Ni 含量が高いことも特徴的である。変成を受けるとその変成度に応じて、熱水性鉄脈鉄床の黄鉄鉱の場合と同様に、Ni 含量に対して相対的に Co 含量が高くなる。わが国の含銅硫化鉄鉱鉄床の黄鉄鉱は未変成または低変成の鉄床であっても常に Co 含量が Ni 含量より高い。このことは火成源の熱水性黄鉄鉱の性格も合せ持っていることを示すものである。ちなみに、CAMEL らのデータで同生的な堆積性鉄床と分類されたもののうち、Male Karpaty 鉄床を除く 4 鉄床区からの試料の約 95% は Co > Ni であった。

海底噴気に起因して海底に堆積した黄鉄鉱であれば、上述のような堆積性の特徴と熱水性の性格を合せ持つことの説明は可能であろう。熱水溶液による層間裂隙充填または交代によって生成した鉄床であれば、熱水溶液の連続的な温度変化および濃度変化に応じて、鉄物組成の

第IV-2表 種々の鉱床の黄鉄鉱のCoおよびNi含量統計値
Some statistical values of Co and Ni contents in pyrites from various ore deposits.

鉱床	試料数	Co log (ppm)				Ni log (ppm)				
		濃度範囲 (ppm)	平均値 (ppm)	標準偏差	変異係数	濃度範囲 (ppm)	平均値 (ppm)	標準偏差	変異係数	
Hegemann (1943)	Ore magma	10	1,500-25,000	7,379	0.389	0.101	15- 750	222	0.613	0.261
	Pegmat. & Pneumat.	18	50- 4,000	622	0.464	0.166	<10- 1,500	76	0.676	0.360
	Hydroth. (Alpine depo.)	27	5-15,000	367	1.046	0.408	10- 1,500	281	0.610	0.249
	Sedimentary	62	5- 150	15	0.444	0.382	<10- 1,500	68	0.816	0.446
	Epi. metamorphosed	26	10- 30	21	0.144	0.109	100- 250	168	0.136	0.061
	Epi.-meso. metamor.	6	200- 1,000	372	0.228	0.089	35- 150	61	0.226	0.126
	Meso. metamorphosed	6	150- 1,500	414	0.341	0.130	10- 20	14	0.123	0.107
	Kata. & cont. metamor.	13	30-11,500	2,291	0.680	0.203	10- 850	68	0.771	0.420
Cambel et al. (1967)	Liquation	11	82- 7,000	1,524	0.608	0.191	65-10,000	893	0.782	0.265
	Hydrothermal	65	2- 5,000	156	0.839	0.383	<2- 4,000	132	0.815	0.375
	Subvolcanic	92	3- 4,000	42	0.734	0.453	<2- 2,000	7	0.695	0.841
	High metamorphosed	124	90- 4,000	662	0.384	0.136	10- 3,500	466	0.592	0.222
	Male Karpaty	81	100- 3,000	530	0.390	0.143	200- 3,500	1,009	0.355	0.118
	Helpa	43	90- 4,000	1,012	0.294	0.098	10- 750	108	0.392	0.193
	Low metamorphosed	93	20-15,000	841	0.645	0.221	<2- 1,000	20	0.591	0.458
	Mnisek	25	100- 3,000	347	0.343	0.135	<2- 100	11	0.388	0.371
	Zlate Hory Mts.	16	70- 2,000	333	0.390	0.155	<2- 200	20	0.769	0.588
	Silberberg	52	20-15,000	1,714	0.651	0.201	2- 1,000	25	0.574	0.409
Skellefte	168	3- 4,000	81	0.919	0.482	3- 1,000	11	0.684	0.658	
本邦含銅硫化鉄鉱床	495	<2- 5,000	530	0.544	0.200	<2- 450	39	0.380	0.239	
柵原鉱床	92	<2- 2,500	182	0.779	0.345	<2- 150	12	0.363	0.338	
柵原下部鉱体	66	15- 2,500	355	0.476	0.187	4- 45	11	0.253	0.248	
火田城鉱体	16	3- 1,000	58	0.720	0.408	5- 150	22	0.503	0.372	
下柵原鉱体	10	<2- 500	13	1.017	0.900	<2- 100	9	0.484	0.498	
土倉鉱床	41	200- 2,000	543	0.325	0.119	15- 250	59	0.310	0.175	
高Coグループ	18	1,000- 2,000	1,222	0.097	0.031	30- 120	54	0.150	0.087	
低Coグループ	23	200- 500	288	0.085	0.034	15- 250	64	0.388	0.215	
大久喜鉱床	24	25- 5,000	342	0.652	0.257	30- 200	78	0.219	0.116	
天竜川流域の鉱床	72	60- 4,500	889	0.457	0.155	5- 450	51	0.312	0.183	
久根層中の鉱床	18	400- 2,500	1,219	0.253	0.082	20- 150	51	0.209	0.123	
大井層中の鉱床	33	60- 4,500	430	0.439	0.167	5- 450	42	0.377	0.231	
峯の沢層中の鉱床	21	350- 4,000	2,133	0.203	0.061	20- 170	67	0.224	0.123	
新宮鉱床	13	150- 750	315	0.245	0.098	10- 100	32	0.315	0.210	
飯盛地区の鉱床	79	35- 2,500	417	0.428	0.163	20- 300	62	0.230	0.128	
飯盛鉱床	57	100- 2,000	431	0.370	0.140	20- 300	56	0.213	0.122	
天野鉱床	7	400- 2,500	753	0.232	0.081	55- 200	89	0.107	0.086	
麻生津鉱床	11	35- 1,200	188	0.611	0.269	20- 250	88	0.273	0.141	
細川鉱床	4	700- 1,000	819	0.056	0.019	40- 60	50	0.062	0.037	
佐々連鉱床	100	120- 2,000	791	0.236	0.082	15- 150	34	0.165	0.108	
金泉型の鉱体	68	120- 2,000	927	0.229	0.077	20- 150	35	0.172	0.111	
金砂型の鉱体	19	300- 1,000	469	0.138	0.052	15- 55	28	0.157	0.108	
金砂新鉱	13	350- 1,300	741	0.164	0.057	20- 50	35	0.095	0.062	
白滝鉱床	74	400- 4,000	1,125	0.207	0.068	20- 200	63	0.204	0.113	

累帯配列や微量成分の累帯分布などの現象が現われるのが普通なので、上述のような広範囲の均質性を説明することはかなり困難であると思われる。

わが国の含銅硫化鉄鉱床はこのように全体としてかなりの均質性を保持しているが、局地的にはある程度の変動を示すことがある。しかし、それはその地域内で層準を異にするグループ間の変動であり、そのグループ内では著しい均質性または類似性が認められる。例えば、天竜川流域の鉱床区では主として 3 層準に地層と整合的に鉱床が胚胎しており、それらの層準の間は鉱床が全く見いだされない黒色片岩層となっている。久根層と峯の沢層には少数の比較的大規模な鉱床があり、それらの中間に位置する大井層には多数の小規模な鉱床が存在する。第 IV-2 表に示されているように、久根層と峯の沢層の鉱体は黄鉄鉱の Co, Ni 含量に関して著しい均質性を示すが、大井層の鉱体の黄鉄鉱の Co, Ni の変異係数は久根および峯の沢層のその約 2 倍である。これは個々にそれぞれの特徴をもつ小規模な多数の鉱床のデータの集約であることに起因している。大井層の鉱床の黄鉄鉱は、Co および Ni 濃度に関して峯の沢層や久根層とは異なっている。また、構成鉱物間の量比は上述の地層別に分類した鉱床間で著しく相違することも知られている (Itoh, 1971)。これらの事実は各地層ごとに多少性格を異にするそれぞれの鉱化作用があったことを示唆している。同様のことは飯盛地区や佐々連鉱床などでも認められ、また、土倉鉱床では Co 濃度に関して 2 種類の鉱塊が不規則に分布する (伊藤・兼平, 1967)。

もし、この種の鉱床が母岩と同成的に堆積して形成された鉱床であるとすれば、層準の異なる地層に胚胎する鉱床の間では鉱化時期を異にし、鉱床をもたらした鉱液の性格も多少異なっているとしても良い筈である。もし、この種の鉱床が地層のある特定の層準に選択的に裂罅充填または交代して形成したとすれば、層準の異なる地層に胚胎する鉱床であっても、一鉱床区内では同一の鉱液から同じ時期に形成したと考えられるので、層準ごとに性格を異にする鉱床が存在することは、その原因を交代される前の堆積層の成分の違いに求めざるを得ない。しかし、例えば天竜川流域の岩石において、少なくとも Co および Ni 含量に関しては、このような交代以前の成分上の違いを暗示するような事実は見いだされていない (Itoh, 1971)。

このように同一鉱床区内において地層別または鉱体別に若干性質を異にする鉱化作用が考えられることや個々の鉱体内の著しい均質性は、後生成因説の立場よりも、堆積性同生成因説の立場を支持する。

この成因的立場から、例えば土倉鉱床の形成を考えると、まず少なくとも次のような事柄を矛盾なく説明できなければならない。a) 土倉鉱床地域には粘板岩、砂岩、チャート、緑色岩 (塩基性噴出岩ないし貫入岩、火山砕屑岩)、石灰岩からなる古生層が分布している。b) 土倉鉱床は現象的には古生層中に発達している shear zone 中に存在するが、この shear zone は地層面とほぼ平行である。c) 土倉鉱床は大小の多くのレンズ状鉱体からなっていて、三波川帯の典型的な層状含銅硫化鉄鉱床とはその形態を異にしているが、鉱物組成などはよく似ている。d) 三波川帯の層状含銅硫化鉄鉱床の鉱石に比べると土倉鉱床の鉱石は著しく細粒である。土倉鉱床の鉱石には、硫化鉱物のコロフォルム組織がしばしば認められる。e) 土倉鉱床の硫化鉱物の微量成分は三波川帯の層状含銅硫化鉄鉱床のそれとよく似ている。黄鉄鉱の Co 含量は常に Ni 含量よりも高い。f) 土倉鉱床の黄鉄鉱の Co 含量の頻度は 300 ppm と 1,000-2,000 ppm とにピークがある。g) 一鉱塊 (レンズ状単位鉱塊) 内では、Co 含量の均一性が著しい。h) Co および Ni 以外の微量成分は黒鉱床の黄鉄鉱にも同様に検出される。

そこで土倉鉱床は次のようにして形成されたものである。

古生代地向斜のこの地域には、砂岩・泥岩・チャート、および少量の石灰岩などが沈積した。ほぼ同時期に海底火山活動があり、塩基性火成岩の噴出や貫入および火山砕屑岩が累積した。硫化鉄床はこの海底火山活動に関連して形成した。黒鉄床の形成で考えられているのと同様に、一部は海底地下浅所での交代作用、一部は海底に堆積した。黒鉄床が酸性の海底火山活動と関連するのに対して、土倉鉱床は他の多くの含銅硫化鉄鉱床と同様塩基性の火山活動に関連した。このことが黄鉄鉱の Co および Ni 含量に反映した。土倉鉱床は初め、より Co および Cu に富む鉱液から含銅硫化鉄鉱が沈積し、小休止の後、より珪酸分に富み Co 濃度が比較的低い鉱液から再び含銅硫化鉄鉱が沈積した。鉱床形成後も引き続きチャート・泥岩・砂岩などの堆積が行われた。後にこの地域全体が造山運動に巻込まれ、鉱床も周りの岩石と同じように変形され、微弱ながら、変成作用を受けた。この時期あるいはそれよりも後になって、岩層は剪断作用を受け、いくつもの shear zone が形成された。岩層とほぼ整合的な鉱床胚胎 zone も剪断され、コンピーテントな硫化鉱物の鉱体やチャート、砂岩などは大小のレンズ状岩体 (鉱塊) にブロック化し、インコンピーテントな黒色粘板岩中に取込まれた。その際、わずかに層準を異にしていた高 Co 含量の含銅硫化鉄層

と低 Co 含量の含銅硫化鉄鉱層は同じ shear zone 中を移動し、互いに集積または離散した。

一方、土倉鉱床と三波川帯の典型的な層状含銅硫化鉄鉱床の鉱石は鉱物組成も微量成分の組成もよく似ているし、またどちらも塩基性噴出岩ないし貫入岩、火山碎屑岩に伴われている。このことは土倉鉱床が三波川帯の普通の層状含銅硫化鉄鉱床と同一の成因を持つことを示唆する。そして、これら両者の鉱石鉱物の粒度の差は、それらが受けた変成作用(再結晶作用)の程度の違いによるものであり、鉱床の形態の違いは、鉱床がその生成後に受けた造構運動の性質の違いによるものである。

土倉鉱床を含む含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱が Co および Ni に関して均質であることは堆積性の特徴を示しているが、堆積物の続成過程で成長した黄鉄鉱または還元バクテリアなどの作用で溶液より直接堆積物中へ沈殿した黄鉄鉱などが、HEGEMANN のデータにあるように、常に Ni 含量の方が Co 含量より高いのと対照的に、含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱が常に Ni 含量より Co 含量の方が高いのは、これらの金属元素の起源が海底噴気または海底熱水に関係することによるのであろう。

V. 黄鉄鉱中の微量元素

黄鉄鉱に含まれる微量元素としては、Fe との化学的および物理化学的類似性から Co, Ni が、S との類似性から Se が最も重要視される。FLEISHER (1955) は 1955 年までに報告された硫化鉱物の微量成分の分析結果を総括している。その中で、黄鉄鉱中に検出される元素は、検出頻度の低くなる順に、Se, Co, Ni, Cu, Pb, As, Mn, Ag, Sn, Tl, Bi, Zn, Sb であることを示した。MITCHELL (1968) は金属と硫黄の結合の長さおよび結合の立体化学的考察から、Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Nb, Sn が黄鉄鉱中の Fe の位置を、As, Se, Te, Sb, Bi が S の位置を占めることができるが、その量は Mo の痕跡程度から Co の完全置換まで元素によって大きな差異があると結論している。しかし、この考察においては、共存鉱物間の元素の分配を無視しており、例えば、Ti, V, Cr などは硫黄よりも酸素と結び付いて共存する珪酸塩鉱物中に含まれるであろうし、Sn は黄銅鉱に、Mn は閃亜鉛鉱に、Sb, Bi は方鉛鉱により入り易いことが知られている。

一方、Fe, Co, Ni は周期律表で第 VI 周期系第 VIII 族の遷移元素として一括されているように、それらの化学的性質は非常によく類似している。とくに硫化物を沈殿させるような還元環境においては、これらの 3 元素は全

く同じ挙動を示すものと考えられる。しかしながら、これらの 3 元素の結晶化学的および地球化学的性格には若干の差異が認められ、そのことがこれらの元素の地球化学的分布に反映している。

これらのことから、選択的に黄鉄鉱中の Fe または S を同形置換する元素は Co, Ni, Se, As などごく少数の元素に限られると考えられる。とくに、黄鉄鉱中の Co, Ni 含量は黄鉄鉱を含む鉱床の成因指示元素として用い得る可能性が指摘されている (HEGEMANN, 1943; CAMBEL and JARKOVSKY, 1967; LOFTUS-HILLS et al., 1967) ので、本章では、黄鉄鉱中の微量元素のうち Co と Ni の黄鉄鉱に対する地球化学的関連を考察する。

V.1 コバルト

GOLDSCHMIDT (1954) の元素の分配に関する古典的な経験則によれば、Fe と Co の 2 価イオンは非常によく似たイオン半径 (0.83 および 0.82 Å) と同じ電荷をもつので、相互にほとんど無制限に同形置換することができる。事実、通常のマグマの分別過程において、Co の挙動は Fe (NOCKOLDS and ALLEN, 1953-6) または Fe+Mg (CARR and TUREKIAN, 1961) と密接に関係することが知られている。しかし、この GOLDSCHMIDT's rule は、多くの酸化物や珪酸塩のように、イオン結合の鉱物に対しては第 1 近似として適用できる(この場合でもイオンの配位数によっては補正が必要)が、共有結合または金属結合を含む場合はイオン半径を用いることはできない。

単金属の硫化物で完全なイオン結合の鉱物はごく少数で、大部分は共有結合または金属結合の性格をもっている (FRUEH, 1954)。しかし、完全な共有結合または金属結合でもないで、元素の共有半径または金属半径を用いて GOLDSCHMIDT's rule を適用しても現象と一致しないことが多い。一般に、硫化鉱物および硫塩鉱物はこれらの結合様式の中間的な性格の結合を示し、その程度は鉱物によって様々である。

黄鉄鉱構造の硫化鉱物の金属元素と硫黄との間の結合の長さは、HARALDSEN (1947) によれば、 CoS_2 2.33 Å, NiS_2 2.42 Å, MnS_2 2.59 Å である (NICKEL, 1954)。一方、AHRENS (1952) によって表示され、一般に広く採用されている、各元素のイオン半径から、これらの鉱物が完全にイオン結合であるとして求めた上記の長さは、 CoS_2 2.57 Å, NiS_2 2.54 Å, MnS_2 2.65 Å である。この計算値と実測値との差は、 CoS_2 0.24 Å, NiS_2 0.12 Å, MnS_2 0.06 Å となり、この差だけ共有結合の度合いが強いことを示している。つまり、 MnS_2 (Hauerite) はほとんどイオン結合に近いし、Co は Ni よりイオン半径が大

きにもかかわらず S との結合の長さは短かくて、その結合はより共有結合的であるといえる。

黄鉄鉱中の Fe と S の間の最も短い距離は WYCKOFF (1963) によれば 2.26 Å である。上述のように、AHRENS のイオン半径の値に基づいて計算したイオン結合 Fe-S 距離は 2.59 Å となる。その差は 0.33 Å で CoS_2 よりもさらに共有結合的である。黄鉄鉱の S-S 間距離は 2.14 Å で、 S^{2-} の実効イオン半径は中性の S^0 の半径 (2 配位, 1.06) に近い (WYCKOFF, 1963)。仮りに、黄鉄鉱型の結晶構造をもつ FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 , MnS_2 で、 S^{2-} の実効イオン半径が不変であり、その値が黄鉄鉱の 1.07 Å であるとして、金属-硫黄間の実測値から金属の実効イオン半径を求めると、 Fe^{2+} 1.19 Å, Co^{2+} 1.26 Å, Ni^{2+} 1.35 Å, Mn^{2+} 1.52 Å となる。ここで、GOLDSCHMIDT の示した同形置換の許容範囲のイオン半径の差、15% (上の例では 0.18 Å) を適用できるとすれば、Ni は Fe に対して同形置換できる限界の近くにあることがわかる。したがって、Co は Ni よりかなり容易に黄鉄鉱格子中に入り得ることが予想される。

KLEMM (1965) は LiCl-KCl 熔融法で 150°C から 700°C までの温度範囲で FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 系および FeAsS - CoAsS - NiAsS 系の合成実験を行い、 FeS_2 と CoS_2 とは 700°C 以上で完全固溶体系列を作ることを示した。STRAUMANIS et al. (1964) は溶液から硫化物として沈殿させた後 S を加え H_2 雰囲気中に封管し、600°C に 48 時間保って FeS_2 - CoS_2 系の固溶体を合成した。その結果、この系の完全な固溶体系列を作ることに成功し、組成と格子定数との間に直線関係があることを示した。合成 FeS_2 と CoS_2 の 25°C における格子定数 a_0 はそれぞれ 5.4189, 5.5343 Å で、純 FeS_2 のこの値は天然黄鉄鉱の値 ($a_0=5.4174$ Å) より若干大きな値となった。

RILEY (1965, 1968) は中央アフリカの銅・ペルトの鉱床から、21.3% の Co を含む単相の黄鉄鉱をみだし、さらに含 Co 黄鉄鉱の EPMA による分析値を用いて、黄鉄鉱の $d(511)$ Å と Co (%) とは直線関係にあることを示した。

このように黄鉄鉱中の Co 濃度によって結晶格子の距離が直線的に変化することは黄鉄鉱中の Fe を Co が同形置換することを示しており、黄鉄鉱中に見いだされる Co がコバルト鉱物の混在に由来するものでないことを意味している。また、Fe よりイオン半径の小さい Co が黄鉄鉱中の Fe を同形置換するとその程度に応じて結晶格子の距離が長くなることは Fe-S 結合より Co-S 結合がよりイオン結合的であり、裏返せば、Fe-S 結合は Co-S 結合より共有結合的であることを意味する。

共存する鉱物間の Co の分配に関しては、各種の鉱物間の研究結果が報告されている。珪酸塩鉱物中では Co は Fe^{2+} または $\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ に伴われて有色鉱物中にみいだされる。林 (1958-9) によれば、岩石中に存在する大部分の Co は Ni とともにカンラン石および斜方輝石に含まれており、角閃石、単斜輝石、雲母の順にその量を減じていく。この順序はマグマの分別晶出の晶出順序に一致しており、Co および Ni はマグマから初めに晶出する鉄苦土鉱物にその大部分が液相から取り去られてしまうことを示している。カンラン石や輝石の構造が Co や Ni を取り込むのに都合よくできていることがこの場合の最大の要因でもある。

このように Co および Ni はマグマの分別過程で最も早い時期に固相に移るので、その後は SiO_2 の増量とともにしだいに減少する傾向が一般的に認められる。Co の減少率は Ni に比べてかなりゆるやかで、NICKEL and ALLEN (1953-6) の種々の火成岩系列の微量成分の研究結果においては、Co 濃度は塩基性岩から中性岩あたりまであまり大きな変化を示していない。

珪酸塩鉱物と硫化鉱物が共存する場合は、Co および Ni の大部分は硫化鉱物中に含有されている (WILSON, 1953; SMIRNOVA et al., 1968)。NICKEL (1954) は変質岩中に共存する黄鉄鉱と黒雲母の分析を行い、黄鉄鉱の金属成分は母岩の珪酸塩鉱物に起源をもつことを示した。この場合、Co は Fe とともに黄鉄鉱中に移相しているため、Ni や Mn と比較してもより親硫黄元素であると結論している。したがって、とくに Mg を含む珪酸塩と Fe の硫化物が共生する場合は Co と Ni の明確な分別が行われると推察される。

共生硫化鉱物間の Co の分配については、各種の鉱物間で検討されている。GAVELIN and GABIELSON (1947) はスウェーデンの Skellefte 鉱床の各種の硫化鉱物中の微量成分を調べ、Co の最も濃集する硫化鉱物は硫砒鉄鉱で、以下黄鉄鉱-磁硫鉄鉱-黄銅鉱の順にその Co 含量は減少すると結論した。この濃集順序は、BJØRLYKKE and JARP (1950), FLEISHER (1955), HAWLEY and NICHOL (1961) など多くの研究結果によって確かめられている。

硫砒鉄鉱 (FeAsS) と輝コバルト鉱 (CoAsS) との間は、この両鉱物の結晶系が異なる (単斜晶系と等軸晶系) にもかかわらず、ほとんど連続固溶体を形成するように思われる (KLEMM, 1965)。硫砒鉄鉱と輝コバルト鉱の中間組成で、 $\text{Fe}:\text{Co}=2:1$ 付近の鉱物は danaite, 1:1 から 1:3 のものは glaukodot で、いずれも硫砒鉄鉱と同じ単斜晶系の鉱物である。輝コバルト鉱の等軸晶系への

転移は黄鉄鉱-白鉄鉱の関係と関連させて考察されている (KLEMM, 1965).

このように Co の硫砒鉄鉱に対する親和性は確かである。しかし、これらの鉱物は一般に As に富む高温成鉱床に見いだされるのが普通で、含銅硫化鉄鉱床では KASE (1972) が別子鉱床下部の熱変質を受けたと考えられている部分に輝コバルト鉱を見いだした例、および今井 (1950) が大久喜鉱床で記述した例があるほかは、全く見いだされていない。したがって、含銅硫化鉄鉱床の場合、Co の大部分は黄鉄鉱中に配分されているものと考えてよい。

黄鉄鉱中の Co の量は鉱物沈殿時の鉱液の Co 濃度に依存している。火成岩に関連する鉱床においては、より未分化の塩基性マグマから導かれた鉱液ほど Co 濃度は高く、より酸性のマグマに関連する鉱液ほど Co 濃度は低くなるものと考えられる。したがって、わが国の含銅硫化鉄鉱床が特徴的に Co 量が多いのは塩基性岩と成因的に関連するためである。また、流紋岩と関連する黒鉄鉱床や花崗岩と関連する接触交代鉱床の黄鉄鉱の Co 含量が低いのは酸性マグマに関連した鉱床だからである。

AUGER (1941) はカナダの鉱脈鉱床の黄鉄鉱の微量元素と深度との関係を調べ、深度とともに黄鉄鉱中の Co の量が増加することをみいだした。また、HAWLEY & NICHOL (1961) は McIntyre 鉱床の高温生成 (450-600°C) の黄鉄鉱の Co 含量 (約 0.1%) は低温生成 (125-200°C) の黄鉄鉱 (0.035 Co%) より常に高いことをみいだしている。このように、Co 含量は高温で生成する黄鉄鉱ほど高いので、熱水性の鉱床においては、鉱液中の Co は早期に生成する黄鉄鉱に濃集し、残液はしだいに Co 濃度を減少していくものと考えられる。

柵原鉱床下部鉱体は黄鉄鉱の Co 濃度に関して累帯分布していることが知られている (YAMAMOTO et al., 1968) が、その高 Co 部は複雑な角礫ゾーンとほぼ一致し、低 Co 部は粗粒黄鉄鉱のみからなる塊状鉱石ゾーンと一致する。前者は後者より高温で形成されたと考えられ、おそらく鉱液の出口付近に当たると推定される。

V.2 ニッケル

Ni^{2+} は Co^{2+} よりもイオン半径は小さい (0.69 Å)。 Co^{2+} は Fe^{2+} に近いイオン半径を持ち、 Ni^{2+} はむしろ Mg^{2+} (0.66 Å) に近いイオン半径なので、イオン結合の珪酸塩鉱物においては Co は Fe に、Ni は Mg に伴って行動する。

マグマからの分別晶出過程で最初に晶出するのは Mg に富むカンラン石である。この段階でマグマの Ni 濃度

が急激に減少することが各地の火成岩系の系統的な分析結果に示されている (NOCKOLDS and ALLEN, 1953-6; 林, 1958-9)。カンラン石構造をもつ Mg_2SiO_4 (292 Å) と Ni_2SiO_4 (281 Å) の単位格子の大きさにも現われているように、この構造における Ni^{2+} の実効イオン半径は Mg^{2+} のそれより小さい。

GOLDSCHMIDT's rule の第 2 則は“2 つのイオンが似たイオン半径と同じ電荷を持つ場合、小さいイオンが大きいイオンより容易に結晶する”ことであり、この経験則は例えばなぜ Fe に富むカンラン石より Mg に富むカンラン石が先に晶出するかの説明に適用される。この経験則から Ni^{2+} は Mg^{2+} より容易に結晶格子中に入り (AHRENS の与えたイオン半径をそのまま用いれば、この関係は逆になる)、したがって、Ni/Mg 比はマグマ分別晶出の初期の Mg 鉱物ほど高く、順次減少していくと解釈される。

Co_2SiO_4 (293 Å) の単位格子の大きさは Mg_2SiO_4 よりわずかに大きい程度であるので、カンラン石中の Co/Mg 比はマグマ分別晶出過程を通じてあまり変化しないことが予想される。一方、 Fe_2SiO_4 (309 Å) と Co_2SiO_4 の単位格子の大きさから、 Co^{2+} の実効イオン半径は Fe^{2+} よりも小さいので、Fe に富むカンラン石の初期の晶出物に Co^{2+} の濃集が行われると考えられる。このように Co^{2+} の場合は Fe^{2+} ばかりでなく、 $Fe^{2+}+Mg^{2+}$ の位置に入ることが予想される (CARR & TUREKIAN, 1961) が、Ni の場合は大部分 Mg^{2+} に関係して珪酸塩鉱物中に存在していると考えられる。

Ni の化学的性格は Fe や Co とともに硫化鉱物や硫酸塩鉱物を作り易い元素であることを示している。超塩基性ないし塩基性岩中に分泌脈として存在する硫化鉱物中には高濃度の Ni が含まれる。NICKEL (1954) によれば、Co と違って Ni は同じ程度の容易さで珪酸塩鉱物へも硫化鉱物へも入り得る。

硫化鉱物間の Ni の分配は Co の場合ほど明確でない。FLEISCHER (1955) によれば Ni の濃集する順序は硫砒鉄鉱 > 磁硫鉄鉱 > 黄鉄鉱 > 黄銅鉱である。しかしながら、硫砒鉄鉱中ではほとんどの場合 $Co > Ni$ であるのに対して、磁硫鉄鉱中では $Ni \gg Co$ である。HAWLEY & NICHOL (1961) によれば、同じ鉱石試料から分離した硫化鉱物間で、Ni の量は磁硫鉄鉱 > 黄鉄鉱 > 黄銅鉱の順であった例が最も多く、次いで磁硫鉄鉱 > 黄銅鉱 > 黄鉄鉱、少数例として黄鉄鉱 > 磁硫鉄鉱 > 黄銅鉱の順であることが示されている。伊藤 (1969) は盧光映が採取・分離した黒鉄鉱床の鉱物試料について、共存黄鉄鉱-黄銅鉱間の Ni の配分は明らかに黄鉄鉱 > 黄銅鉱であるこ

とを示した。

このように、Niの硫化鉱物間の分配がCoほど明確でないのは、 Ni^{2+} の Co^{2+} とは違った結晶化学的な特性によるものと思われるが、確かなことは判っていない。BURNS (1970, p. 194) は分子軌道理論を適用して、黄鉄鉱中の Co^{2+} はlow-spin電子対を形成するので Ni^{2+} より安定に存在し、磁硫鉄鉱中の Ni^{2+} はhigh-spin Co^{2+} よりエネルギー的に安定であることを指摘して、現象を説明しようと試みているが、珪酸塩を含むこれらの鉱物以外との共生関係におけるNiの分布に対しては詳述していない。

$FeS_2-NiS_2-CoS_2$ 系の合成実験の結果、 FeS_2-CoS_2 系と同様に NiS_2-CoS_2 系は連続固溶体を作る (KLEMM, 1965)。 NiS_2-FeS_2 系の中間組成の鉱物は黄鉄ニッケル鉱で、一般に帯状構造をもつ黄鉄鉱型の結晶構造の鉱物である。KLEMM (1965)の合成実験では、 $700^\circ C$ においても FeS_2-NiS_2 の間に不混和領域があることを示しているが、天然の黄鉄ニッケル鉱のEPMAによる分析結果 (SPRINGER et al., 1964) には、この不混和領域は存在せず、ほとんど連続固溶体を形成するように思われる。ただし、低温においてはこの中間組成の黄鉄ニッケル鉱はmetastableであると考えられている。

また、 NiS_2-CuS_2 系の中間組成のvillamaniniteをMOH and KULLERUD (1964)が $200^\circ C$ で合成しており、NiのCuに対する置換性を示している。 CoS_2-CuS_2 系の実験データは全くないので確かではないが、この系の中間組成の鉱物の存在は知られていないことから、CoのCuに対する置換性は小さいと考えられる。

このように、Niが多くのFeを含む硫化物、硫酸化物、酸化物およびMgやFeの珪酸塩中にかなりの濃度で含まれることはCoの地球化学と大いに異なる点である。ITO (1973)は広域変成作用による黄鉄鉱の再結晶に際して、黄鉄鉱中のCoは結晶の縁に留まるか、その近傍に独自の鉱物を形成するのに対して、NiはCoよりも容易に黄鉄鉱結晶外に押し出されて周辺の他の鉱物中に取り込まれるであろうと推論しているが、上述のような多くの鉱物のNiに対する許容性はこの推論を支持している。

V.3 Co/Ni比

黄鉄鉱のCo含量を準標準化して比較するためにCo/Ni比がしばしば用いられる。一般に硫化鉱物鉱床に産する黄鉄鉱は $Co > Ni$ であるが、多くの例外が観測される。CARSTENS (1941-1942)によれば、堆積起源の黄鉄鉱は100 ppm以下のCoと $Co < Ni$ で特徴づけられ、熱水起源の黄鉄鉱は400-2,400 (平均500) ppmのCoとCo

$> Ni$ である。堆積起源の黄鉄鉱に関するCARSTENSの経験則はHEGEMANN (1943)によって確認され、成因不明の層状含銅硫化鉄鉱鉱床の一部が堆積性鉱床であることを推論する手段として使われた。CAMBEL and JARKOVSKY (1967)はHEGEMANNの仮説を支持しながらも、鉱床ごとに黄鉄鉱のCoおよびNi含量は異なることを指摘して、堆積性鉱床を指示する普遍的現象は黄鉄鉱のCoおよびNi含量が一鉱床または鉱床区内で均一であることであると主張した。

WRIGHT (1965)はカナダの代表的な鉄鉱床のSteep Rock Lake 鉱床に産する黄鉄鉱が低Co含量および低Co/Ni比であることを理由に、従来の成因説を否定して、同成堆積性鉱床であると結論している。また、LOFTUS-HILL and SOLOMON (1967)も黄鉄鉱中のCo, Ni, SeおよびCo/Ni比が鉱床の成因を指示するであろうと述べており、さらに、DAVIDSON (1962)は火成岩のCo/Ni比が SiO_2 量の増加とともに増加する一般的な事実から、アフリカ中央のCopper belt 鉱床群は $Co \gg Ni$ であるので、花崗岩質侵入岩に関係した後成鉱床であると結論した。

このようにCo/Ni比は、とくに成因不明のStratabound型の鉱床の成因を解明する手段として注目されてきた。わが国の層状含銅硫化鉄鉱鉱床の黄鉄鉱は一般に $Co > Ni$ であるので、HEGEMANNやWRIGHTらの堆積性の条件($Co < Ni$)には該当しないが、鉱床区全般に亘ってかなり均一なCo含量を示しているので、CAMBELらの堆積性鉱床の条件を満している。

黄鉄鉱中のCo濃度がNi濃度より卓越していることは、火成源の熱水性鉱床の一般的な特徴である。この見地からは、層状含銅硫化鉄鉱鉱床もある種の火成岩に関連する熱水に起源をもつ鉱床であるといえる。しかしながら、裂隙充填または交代鉱床などと違って、鉱床をもたらした熱水は海底に噴出し急冷されて、広い範囲に硫化鉱物を沈積させたと解釈される。

変成作用における黄鉄鉱中のCoとNiの挙動にはかなりの差異があると推察される。変成作用によって生ずる再結晶作用が、冶金の分野でしばしば観測されているように、鉱物の純化を伴うものとすれば、黄鉄鉱中に不純物として存在するCoとNiのうち、Niの方がFeに対する結晶化学的親和性の大きいCoよりも異物扱いを受けて結晶より排出されることになると思われる。

このCoとNiの変成時における挙動の差は変成度の増加とともに黄鉄鉱のCo/Ni比が増加するという一般的な現象 (HEGEMANN, 1943; CAMBEL and JARKOVSKY, 1967)を説明している。しかしこの場合、高変成度の黄

鉄鉱の Co/Ni 比が高くなるのは、Co の絶対量の増加を意味しているのではなく、相対的な Ni の減少を意味している。

変成度と関連させて黄鉄鉱中の微量元素濃度を比較する場合には、変成度の異なる一連の黄鉄鉱試料は変成前のこれらの微量元素濃度が類似していたことを仮定する必要がある。堆積性の同一鉱床または鉱床区からの試料の場合にこの仮定を設けることはある程度許されるとしても、広域変成作用の広い地域から集められた場合には、この仮定はかなり無理であるように思われる。とくに Co 濃度は、CAMBEL からも指摘しているように、堆積性鉱床においてさえも鉱床または鉱床区で変化する場合がある。そこで、広域の含銅硫化鉄鉱床の変成度による微量元素の変化を検討する場合には、しばしばある特定の元素に対する比率が用いられる。

一般に、ある元素が固体の中を拡散するときの量と方向はその元素の化学ポテンシャルの勾配によって決まる。同じ組成の鉱物内の拡散であれば、この熱力学的因子の化学ポテンシャルの代わりに濃度を用いて近似させることができる。この場合、化学ポテンシャルは濃度(理論的には活動度)の対数にほぼ比例する。すなわち、化学ポテンシャル μ と、活動度 a との間には次式の関係がある。

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a$$

ここで μ_0 はその成分の活動度 1 における化学ポテンシャル、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

このことは黄鉄鉱の再結晶で移動する不純物の量が黄鉄鉱中のその不純物の濃度にも関係することを意味している。したがって、仮に Co/Ni 比が同じであっても、Co および Ni の絶対濃度の差が大きい場合は、それらを変成度と関係させて比較してもあまり意味を持たないことになる。

V.4 Co, Ni, Co/Ni 比と変成度

ここでは前節での考察に基づいて、前章で略述したわが国の含銅硫化鉄鉱床の微量成分と変成度との関係のうち、とくに Co, Ni, Co/Ni 比についてさらに詳細に検討することとする。

前述したように、変成度が増大して鉱物の再結晶がかなり進行した段階においても、黄鉄鉱中の Co は黄鉄鉱内にとどまっているものと推察される。さらに変成度が高くなって、温度・圧力が増加すると Co は黄鉄鉱の結晶外に吐き出されるが、結晶化学的な制約があって周辺他種鉱物中へは拡散し得ず、黄鉄鉱結晶の周辺で単独の鉱物を作ることになると考えられる。このような Co の挙動は後述の EPMA による測定結果で確認された。

一方、Ni は Co よりも黄鉄鉱中の Fe に対する親和性が少ないので、再結晶の際に黄鉄鉱内にとどまる量はわずかであろうと思われる。さらに、Co と違って Ni は黄鉄鉱結晶の周辺に共存している黄銅鉱・磁硫鉄鉱・磁鉄鉱・緑泥石などの鉱物へも比較的容易に受け入れられるので、それらの化学ポテンシャルの勾配にしたがって拡散していくものと推察される。

前章の第 IV-1 表に示してあるように、変成度別に分類した各グループの Co 濃度の平均は、柵原鉱床 (430 ppm) を除くと、 $1,000 \pm 200$ ppm の範囲にあり、ほとんど同じ値を示す。また、土倉・大久喜鉱床 (低変成度グループ) から白滝鉱床 (高変成度グループ) へ変成度が増すにしたがって、頻度分布の濃度範囲はしだいに平均濃度付近へ収斂していく様子が第 IV-2 図に明らかに示されている。

微量元素の一部 (例えば Tl) に地域的な特徴を表わすものがあり、Co 濃度にも局地的にまたはある鉱体で特徴的に低濃度を示す場合もあるが、大局的な立場からのこの平均 Co 濃度の一致性は、これらの鉱床を形成させた鉱液、さらにはその鉱液をもたらしたとみられる火成岩の類似性を示唆しているものと考えられる。三波川結晶片岩帯のある特定層準にこの種の鉱床が集中していることが指摘されており (小島, 1956)、これらの鉱床の生成環境が鉱床地質学的に非常によく類似していたであろうと推定される (渡辺, 1957)。従って、黄鉄鉱中に含まれる微量元素 (ここでは Co と Ni をその典型と考えている) に関しても、変成作用を受けた鉱床の黄鉄鉱も元々は未変成の黄鉄鉱と同様の微量元素頻度分布パターンを示したであろうと推察される。もしそうであるとすれば、上記の変成度別の Co の頻度分布パターンの変化は変成度に関係した変化である。

この変化は生成当初の黄鉄鉱粒子間および粒子内で不規則に分布していた Co が黄鉄鉱の再結晶によって均一化することを示していると解釈される。Co 分布のこのような変化は黄鉄鉱中を Co 原子が固相拡散することを示している。すなわち、細粒の黄鉄鉱が海底に沈積した当時は個々の黄鉄鉱粒子の Co 含量および結晶内の Co の分布は非常に変動していたが、変成度の増加に伴う温度・圧力の増加によって、Co の化学ポテンシャルの勾配を下げる方向に Co 原子が移動する。組成の等しい媒体においては、化学ポテンシャルは濃度にほぼ比例するので、この勾配が小さくなることは濃度差が小さくなる (均一化する) ことを意味している。このように解釈すれば、上述の観測結果は説明することができるが、実際は後述の EPMA による分析で示されているように、一旦

均質化した Co 分布はさらに変成度が高まると、黄鉄鉱粒子の周縁部に濃集し、再び不均質な分布形態となる。

Co のこのような変化に対して、Ni の変化はそれほど明瞭な傾向を示していない。各変成度グループの平均 Ni 濃度は、柵原鉱床を除くと、低変成度のグループの Ni 濃度が若干高く、変成度の増加につれて次第に減少する傾向が認められるが、高変成度の白滝鉱床では逆に若干増加しており、このことが Ni の変化をあいまいにしている。いずれにしても Ni の減少は期待したほど大きくない。

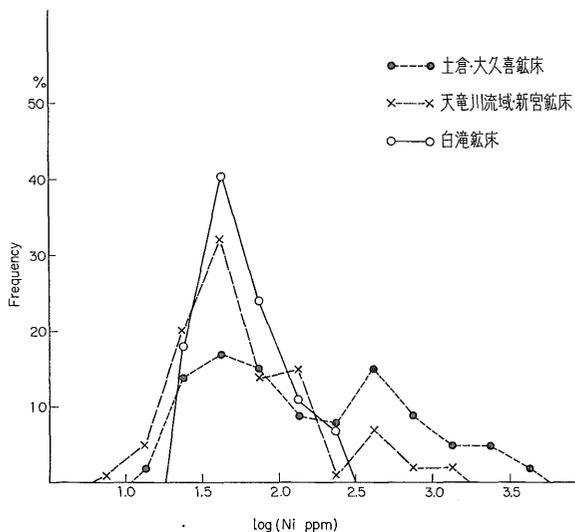
Ni の場合は混在している他種鉱物にも高濃度で含有されており、分析結果に対する混在鉱物の効果が大いことが変動傾向をあいまいにする最も大きな原因であると考えられる。また、Ni の濃度は Co に比べて 1 桁以上小さいこと、および、黄鉄鉱周辺の鉱物にかなりの濃度の Ni が存在していることのために、Ni の固体拡散を決定する化学ポテンシャルの勾配は Co に比べて著しく小さい。このことが Ni の減少量あるいは変化量が小さいことを説明している。

Co/Ni 比の頻度分布パターンの変成度による変化は、上述の Co と Ni の変化の違いを反映して、主として Co の変化に追従し、ほぼ 10-20 の値に収斂する傾向を示している。

結晶化学的考察で示したように、黄鉄鉱の再結晶の際の黄鉄鉱粒子からの元素の出入を問題とする場合は、Co は不動成分、Ni は可動成分とみなされる。この観点から、変成度と関連させて鉱床間の黄鉄鉱を比較する場合には、可動成分の Ni を不動成分の Co で標準化して比較すべきであって、Co/Ni 比をこの目的のために用いることは本来妥当性を欠いていると考えられる。もちろん、Ni/Co 比は単に Co/Ni 比の逆数にすぎないので、その比較の結果得られる結論は Co/Ni 比の場合の裏返しになる訳であるが、可動成分の変化という意味が強調される。

第 V-1 図は各変成度グループの黄鉄鉱の Ni/Co 比の頻度分布を比較した図である。横軸は Co 1,000 ppm とした場合の Ni の量を表わしている。飯盛・佐々連グループは天竜川流域・新宮グループとほとんど同じような頻度分布パターンとなるので省略した。

この図から明らかなように、変成度の増加に伴って、Co 1,000 ppm 当たりの Ni の平均濃度は次第に減少し、35-55 ppm の位置にある 1 つのピークに収斂する傾向が認められる。この頻度分布パターンの変化は Co の変化と非常によく似ているが、Co の場合とは逆に、高濃



第 V-1 図 各変成度グループ別の黄鉄鉱の、Co 含量 (1,000 ppm) で標準化した Ni 含量の頻度分布図

Frequency distribution of Ni content normalized by Co content (1,000 ppm) in pyrites from the deposits of different metamorphic grades.

度側の頻度が減少し低濃度側のピークへ収斂するので、各グループの平均濃度が減少することになる。

このような Ni/Co 比の変成度による変化は、変成度の増加に伴う黄鉄鉱の再結晶によって Ni が結晶から吐き出されるが、周辺の鉱物との間の Ni の化学ポテンシャルの勾配がなくなると Ni の見掛上の移動は止り、Co の場合と同様に黄鉄鉱間で均一化されることを意味している。

前章の第 IV-2 図に示されているように、柵原鉱床の Co の頻度分布図は他の同種鉱床とそれほど大きな差異を示しているわけではない。しかし、柵原下部鉱床は他の同種鉱床には見られない Co の帯状分布が知られており、さらに Ni 含量の頻度分布図は他の鉱床に比べて著しく異なっている。これらのことはこの鉱床の形成時の地球化学的環境が三波川結晶片岩帯を主とする層状含銅硫化鉄鉱床とは違っていたであろうことを示している。上述の種々の考察において柵原鉱床を外してあるのはこのためである。

VI. 黄鉄鉱中のコバルトの分布

黄鉄鉱内の Co の分布に関しては最近いくつかの興味ある報告がなされており (VELIKOBORETS and KOROLEV, 1969; BARTHOLEMÉ et al., 1971; 加瀬, 1971; RUDASHEVSKIY and SIDOROV, 1971; BROWN

and BARTHOLEMÉ, 1972), いずれも黄鉄鉱中の Co はきわめて不均質に分布していることを明らかにしている。しかし、鉱床生成後の物理化学的条件の変化に対応する Co の再分布を考慮した検討はなされていない。

前章においては、わが国の含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱の分光分析データから、この種の鉱床が特徴的に高 Co 含量であることおよび変成作用を受けても黄鉄鉱の平均 Co 濃度は変わらないことを示した。このような分光分析のデータは無数の結晶粒子の平均的な値であり、それらの統計的処理の結果は鉱体または鉱床群としての傾向または特徴を表わすことに用いられる。

これらとは全く次元を異にする個々の結晶粒子の元素の分布パターンの変化は変成作用による元素の動きをより直接的に示すものと期待される。さきに、結晶化学的な考察において、黄鉄鉱中の Co は動力変成作用によりその化学ポテンシャルの勾配にしたがって結晶内を固体拡散し、均一化する方向に移動するであろうが、再結晶作用が進行すれば結晶の純化が起り、結局はある許容量以上の不純元素は結晶外へ吐き出されることになると推論した。

本章では前章で行った上述のような推察を確かめるために、X線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて、極微小分析を行い、種々の変成度の鉱石中の黄鉄鉱結晶内の Co の分布を詳細に検討する。

VI.1 実験条件

X線マイクロアナライザー (以下 EPMA と略記) は試料の研磨面上の極微小部 (1-3 ミクロン) を破壊することなしに元素分析できるので、最近、この機器を岩石鉱物の研究に活用する例が多くなってきた。しかし、原子番号の小さい元素の分析および検出限界 (通常 0.1-0.01%) に問題があり、微量成分元素の地球化学に適用するにはこれらの点が大きな弱点となっている。微量元素でも局部的に濃集されている場合は検出可能であり、そのような場合の微量元素の分布を調べるのに有力な手段となる。

層状含銅硫化鉄鉱床の鉱石構成鉱物において、Co は黄鉄鉱に選択的に濃集していることが予想されるので、バルク試料では微量成分であっても、黄鉄鉱結晶内では準主成分として存在すると考えられる。第三章で取扱った分析試料のうち、各鉱床ごとに、とくに Co 分析値の高い試料を主として選定し、2, 3 の低 Co 値の試料を加えて EPMA 用試料とした。その他、参考までに、Co 濃度が特に高い含銅硫化鉄鉱床である北海道下川鉱床と、層序的にも位置的にも白滝鉱床に近い笹津鉱床からの試料を加えた。これらの試料の採取点、産状およ

び分光分析による Co の分析値を第 VI-1 表に示した。

それぞれ各鉱床を代表する試料片の一辺 10mm 程度の研磨面から、適当な粒度をもつ黄鉄鉱結晶を選び、主として EPMA 線分析法を用いて、その粒子の Co の分布を調べた。一組の試料片 (4 試料で 1 組とし、これらの試料の間では測定条件が一定になるようにした) で数カ所の点分析を行い、Co の純金属および黄鉄鉱中の Fe の計数値を標準として、Co および Fe を半定量した。この半定量値を基にして、線分析で得られる連続的な Co および Fe の計数値を Co 濃度に置き換えた。これらの半定量値は EPMA 定量分析に必要な複雑な補正計算を省略して求めた値なので、15% 程度の誤差を含んでいるものと考えられる。

EPMA 測定後、濃硝酸液で測定部をエッチングし、その腐食像の顕微鏡写真を撮影して、EPMA 分析結果の解析に利用した。エッチングは低倍率の顕微鏡下で腐食の進行を観察しながら行い、腐食像が現われる段階で停止した。したがって、エッチングに要した時間は試料ごとに異なるが、おおむね数秒程度であった。

VI.2 測定結果

各試料のエッチング像および線分析結果を第 VI-1 図-第 VI-48 図に示した。線分析を行った位置はエッチング像の図上に示してあり、その英文字の付してある側が線分析結果図の左側に対応する。以下各試料の分析結果について略述する。

土倉 鉱床

本鉱床の変成度は弱く、黄鉄鉱は一般にきわめて細粒であるが、まれに第 VI-1 図に見られるような径 0.4mm に達する粒子も存在する。この粒子の全般的な Co 分布を概査したところ、局部的に高濃度を示す部分が認められたので、その付近で直行する A, B の分析線を設定した。硝酸エッチングの結果、この Co 濃集部付近に顕著な結晶成長模様が現われた (第 VI-1 図)。第 VI-1 図と第 VI-2 図を比較してみると、Co は結晶の中心部に濃集し、帯状構造を形成しているようである。本鉱床の黄鉄鉱がほとんど再結晶していないものであるとすれば、ここで観測される Co の分布模様は初生のものであり、Co 濃集部が結晶中心部にあることは黄鉄鉱形成の初期の段階で溶液中の Co の多くは黄鉄鉱とともに沈殿することを意味している。第 VI-2 図には、Co の高濃集部と対応した Fe 濃度の減少が明らかに認められる。このことは黄鉄鉱の結晶構造の Fe の位置に Co が存在していることを示唆していると考えられる。

大久喜 鉱床

本鉱床を胚胎しているみかぶ系の地層は強い動力変成

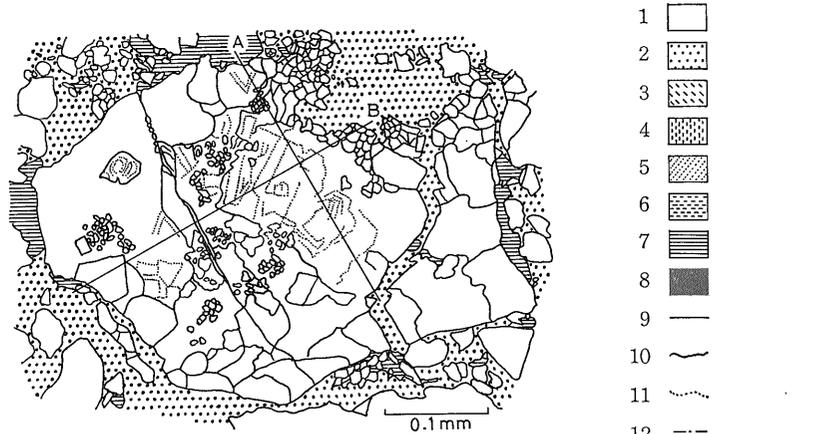
第 VI-1 表 EPMA 分析試料の採取点, 産状およびその黄鉄鉱の Co 含量
 Locality, occurrence and Co content of pyrite samples for EPMA measurement.

Sample No.	Locality	Occurrence	Co (ppm)
土倉 23	本鑛上 2L, 600m 中段	塊状鉱体の周縁部, 高品位緻密鉱	1,500
大久喜 1308	昭和坑西 2号, 2 中段	鉱体中央部, 緻密塊状鉱, ZnS 多含	5,000
大久喜 1917	大登鉱 30L, 東試錐座	鉱体上盤側, 緻密塊状鉱, Cu 多含	1,500
名合 31	下 8L, N950	エビス鑛中央部, 緻密塊状鉱	2,000
唐沢 6	通洞坑, +7m 中段	坑口より 255m, 上盤際, 縞状鉱	850
大井 21	下 30m L, S210	富鉱部, 緻密塊状鉱, Cu 多含	650
久根 20	下 1 番 L, W 100, 中段	奥鑛, 鑛幅数 m の中央部, 緻密塊状鉱	2,500
新宮 3005	第 2 上番鑛, 48井	鑛幅 45 cm の上盤際, 塊状鉱	550
新宮 3009	第 1 上番鑛, 47井	鉱体中央部, 高品位緻密塊状鉱	700
飯盛 37	飯盛本鉱体, 12 坑, 69井	上盤際, 塊状鉱	2,000
飯盛 104	細川鉱体, 上 1 坑	下盤際 (鑛幅 15 cm), 緻密塊状鉱	1,000
飯盛 137	天野鉱体, 下 2 番坑, 切上	下盤 (黒色片岩) 際, 褶曲著し, 塊状鉱	600
佐々連 3065	金泉鑛, 21L, E7, S41	鑛幅 40 cm の中央部, 高品位塊状鉱	2,000
佐々連 3067	金泉鑛, 21L, E9, S39	鑛幅 (7 cm) 一杯, 上鉱+低品位鉱	2,000
佐々連 3087	金砂本鑛, 24L, W22, S50	上盤側, 高品位塊状鉱	400
白滝 6003	第八斜坑 下 3L, テ 82	鑛幅 50 cm 中央部, 緻密塊状鉱	500
白滝 6044	下 23L, エ 141	細脈網状部上盤際, 高品位塊状鉱	3,500
白滝 6088	下 27L, シ 148	富鉱部下盤側, 塊状鉱	1,200
白滝 3012	下 25L, ソ 145	細脈状, 小断層多し, 塊状鉱	4,000
笹津 14-2-B	下 21L, W 33	下盤際, 中粒度低品位鉱	1,000
下川 1412	本鑛, 下 2L 中段, S13	下盤輝緑帯より 5m 鉱体 (鑛幅 20m) 内, 塊状鉱	8,000
柵原 1205	下部鉱体 下 21L	下盤際, 粗粒塊状鉱	2,000
柵原 1926	下部鉱体 下 27L	鉱体東部, 緻密塊状鉱	1,500

を受けた三波川結晶片岩帯と未変成の秩父古生層との間に位置して弱変成帯を形成している。したがって、本鉱床の黄鉄鉱は三波川帯プロパーの鉱床のものより変成度は低く、再結晶作用も進行していないものと考えられる。

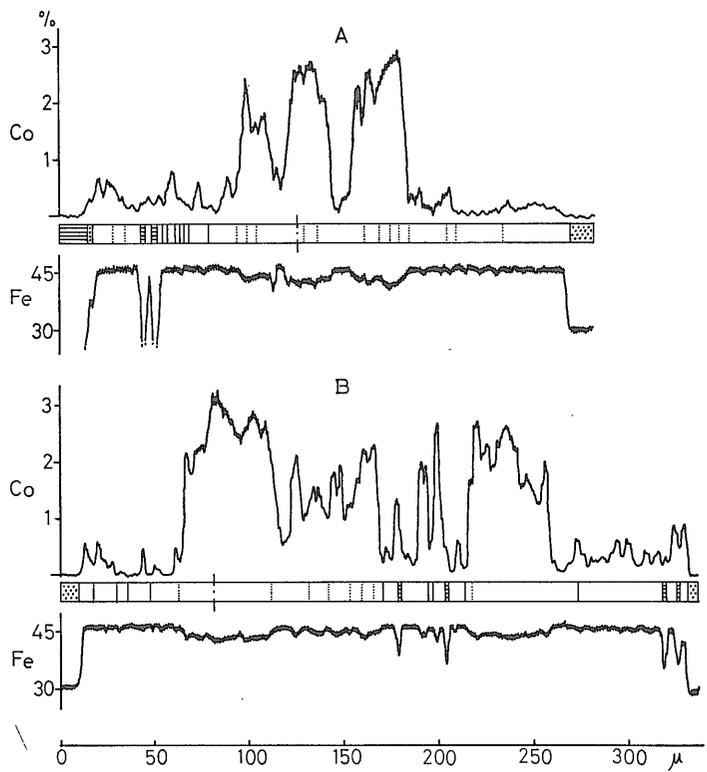
試料 No. 1308 は閃亜鉛鉱を多量に含む鉱石で、分析した黄鉄鉱は閃亜鉛鉱中の小粒子である。エッチングの結果 (第 VI-3 図), この粒子はさらに数個の小粒子に分かれることを示した。線分析の結果 (第 VI-4 図) は、おおよそ、Co のピークが粒子の周辺に位置することを

示しているが、A-line の中央のピークのように、粒子の境界とは無関係のものもあり、C-line の左端のピークのように、小粒子が均一に高 Co 濃度であることを示しているものもある。Fe の線分析結果は黄鉄鉱粒子内でもかなり大幅に変動し、表面に現われていない閃亜鉛鉱または脈石鉱物の存在による希釈効果を示していると考えられる。とくに A-line の左端の Co のピークに対応する Fe の量が異常に少ないのは、このような組成の鉱物の存在を示すのではなく、脈石鉱物中の微細な高 Co 含量の黄鉄鉱であるために脈石鉱物による希釈効果が顕著に

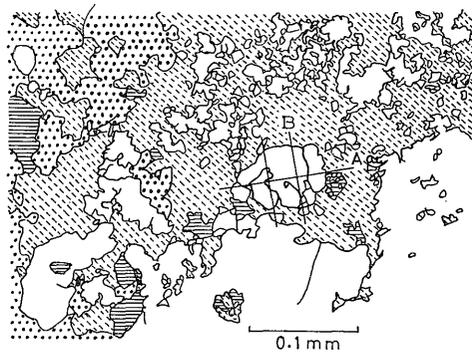


1. 黄鉄鉱, 2. 黄銅鉱, 3. 閃亜鉛鉱, 4. 磁硫鉄鉱, 5. 斑銅鉱, 6. 炭酸塩鉱物, 7. 脈石鉱物, 8. カローライト, 9. EPMA 分析線, 10. 粒子間境界, 11. 結晶成長線, 12. 分析線の交差点
 (この凡例は VI 章のエッチング像および EPMA 線分析結果図に共通)
 1. pyrite 2. chalcopyrite 3. sphalerite 4. pyrrhotite 5. bornite 6. carbonate 7. gangue 8. carrollite
 9. EPMA scanning line 10. grain boundary 11. crystal growth line 12. intersection of scanning line
 (The symbols are common through the figures, VI-1 to VI-50.)

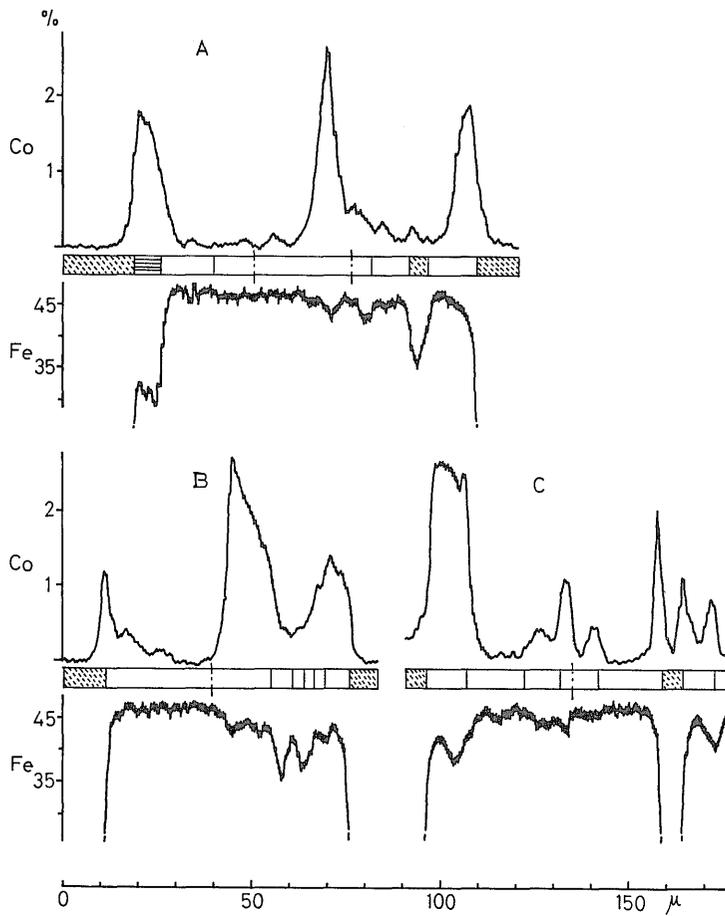
第 VI-1 図 “土倉 23” のエッチング像
 Etched figure of “Tsuchikura 23” indicating EPMA scanning lines.



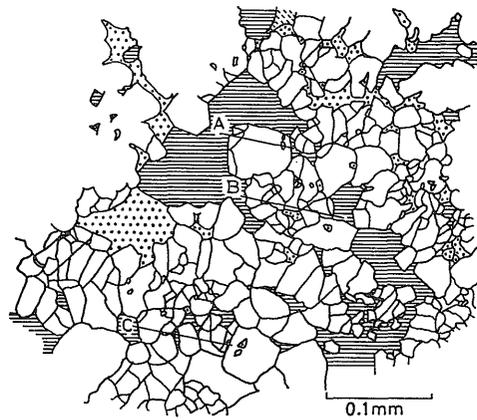
第 VI-2 図 “土倉 23” の EPMA 線分析結果図
 EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-1.



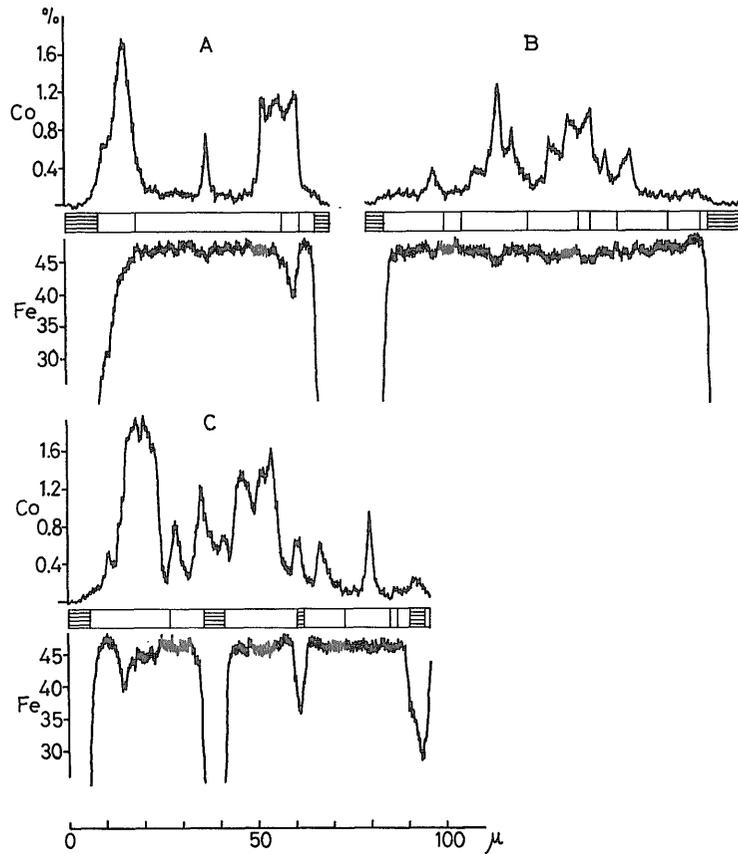
第 VI-3 図 “大久喜 1308” のエッチング像
Etched figure of “Okuki 1308” indicating EPMA scanning lines.



第 VI-4 図 “大久喜 1308” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-3.



第 VI-5 図 “大久喜 1917” のエッチング像
Etched figure of “Okuki 1917” indicating EPMA scanning lines.



第 VI-6 図 “大久喜 1917” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-5.

現われた例と解釈される。

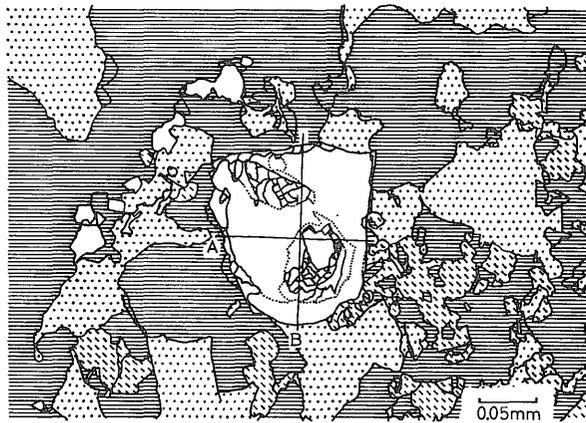
試料 No. 1917 は黄銅鉱に富む鉱石であるが、EPMA 分析に供した部分は脈石鉱物 (主として石英) が多量に含まれている。エッチングの結果 (第 VI-5 図), この部分の黄鉄鉱は複雑なモザイク状を呈し、細粒の黄鉄鉱の集合であることを示している。本鉱石の黄鉄鉱の分光分析の結果でも Co の量は前の No. 1308 より少なかったが、EPMA 線分析結果 (第 VI-6 図) でも Co のピークは低く、前の試料の約 1/2 である。Co ピークの現われ方は粒子の境界とは無関係で、不規則な Co の分布状態を示している。

天竜川流域の鉱床

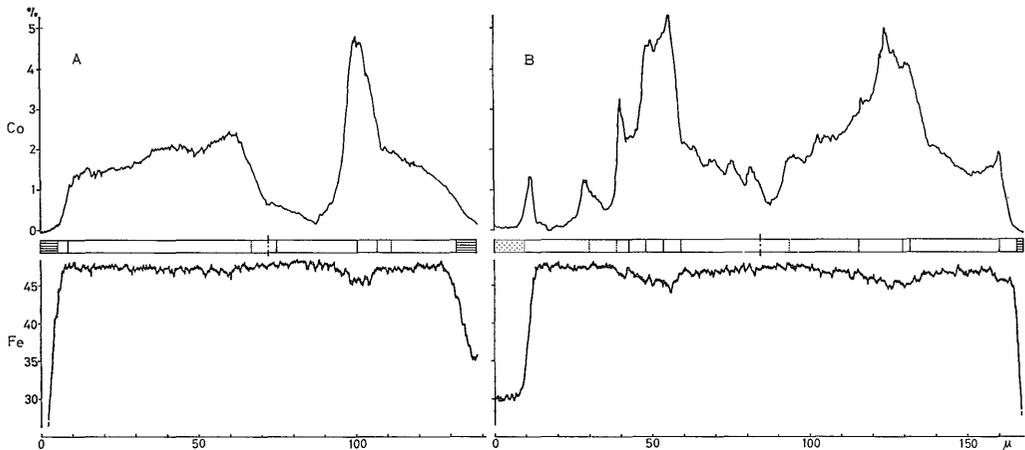
この地域の三波川結晶片岩帯は、四国中央部における

三波川帯と同様に、下位層準から上位層準へ次第に変成度が増加しているが、緑色片岩相の範囲内でのことなので、増加の程度はわずかである。

第 VI-7 図の試料を採取した名合鉱床はこの地域の鉱床胚胎層のうち最下層の峯の沢層中の鉱床である。第 VI-7 図のエッチング図と第 VI-8 図の線分析結果図とを対応させると、黄鉄鉱内に包有されている細粒の黄鉄鉱と高 Co 分布部とが一致することがわかる。この細粒の黄鉄鉱の周囲には結晶成長模様が認められ、このことはこの黄鉄鉱が再結晶途上のもので、包有されている細粒の黄鉄鉱は再結晶されずに残されたものであることを示しているように思われる。もし、それが事実であるとすれば、線分析の結果は様々な濃度の Co を含む細粒の黄



第 VI-7 図 “名合 31” のエッチング像
Etched figure of “Nako 31” indicating EPMA scanning lines.

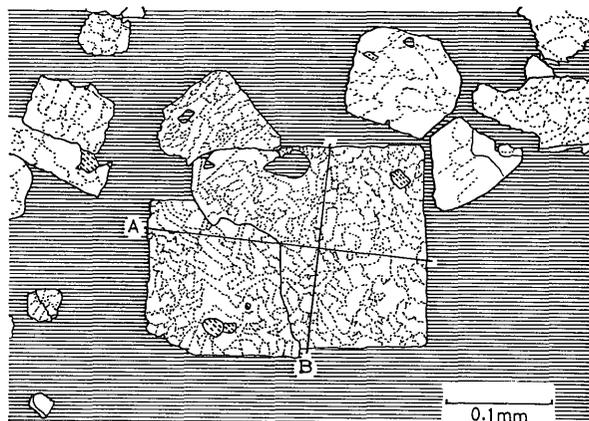


第 VI-8 図 “名合 31” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-7.

鉄鉱を同化して再結晶した部分が Co 濃度に関して均質化 (2% 前後) することを示していると解釈される。また, Co の高濃度部においては, その濃度と対応する Fe 濃度の減少が明らかに認められる。

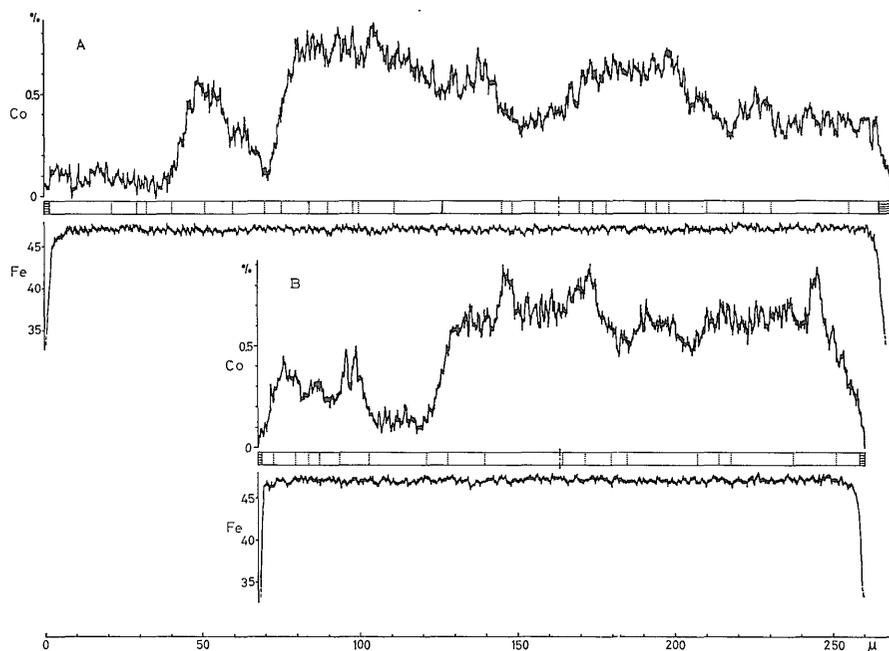
第 VI-9 図の鉱石を採取した唐沢鉱床は次の大井鉱床と同様に, この地域の 3 枚の鉱床胚胎層準のうち, 中間

の緑色片岩層にみいだされた小規模な鉱床である。エッチング像は複雑な模様を示し, 第 VI-10 図の線分析結果との対応ははっきりしない。線分析結果から推察される Co の分布は帯状構造を示しているようで, おのおの分帯内の Co 濃度はかなり均質であるように思われる。しかし, 一般的に Co 濃度はこれまでの黄鉄鉱に比べて



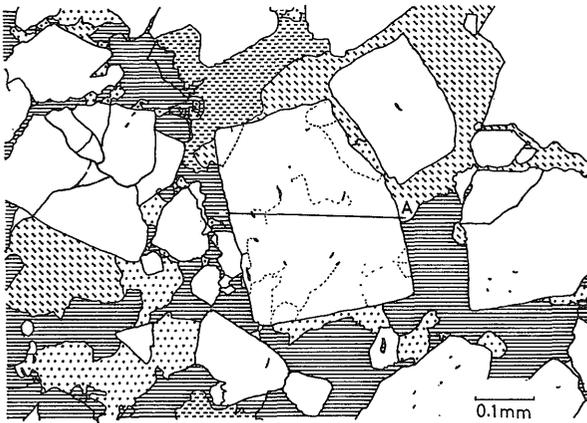
第 VI-9 図 “唐沢 6” のエッチング像

Etched figure of “Karasawa 6” indicating EPMA scanning lines.

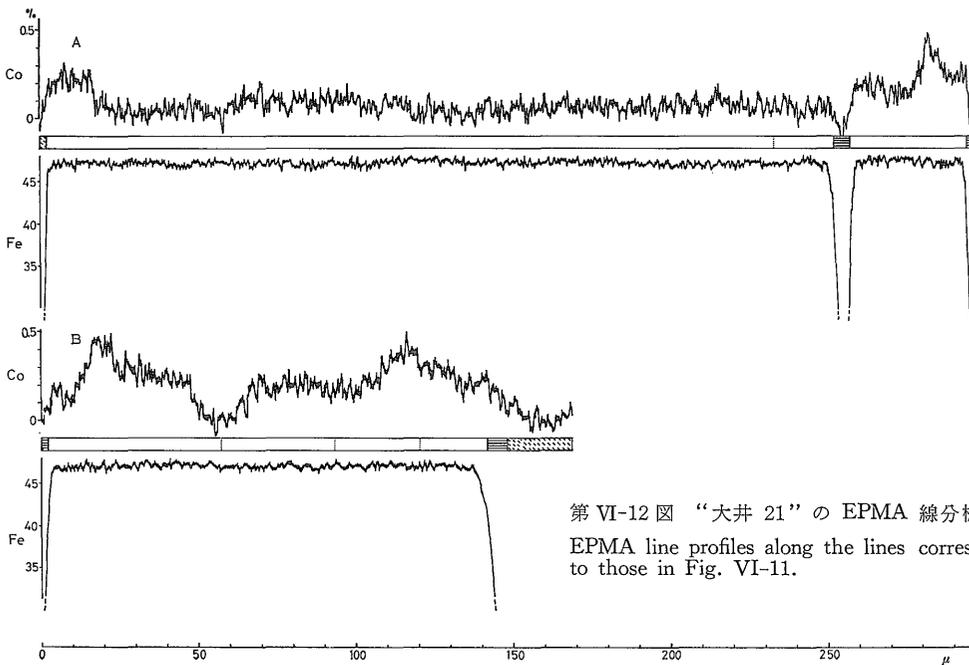
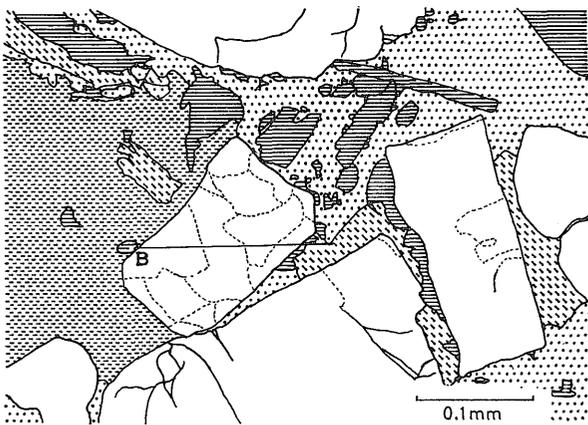


第 VI-10 図 “唐沢 6” の EPMA 線分析結果図

EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-9.



第 VI-11 図 “大井 21” のエッチング像
Etched figures of “Oi-21” indicating EPMA scanning lines.



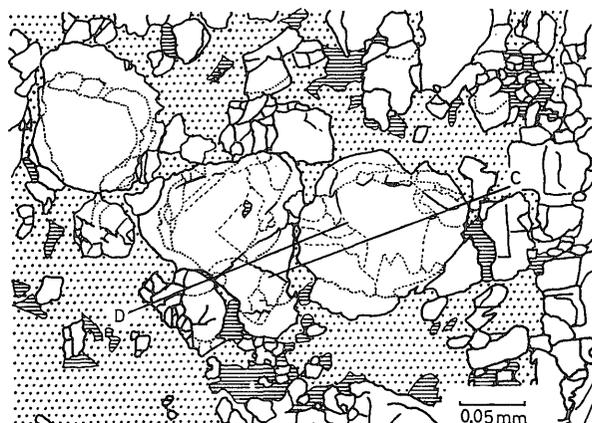
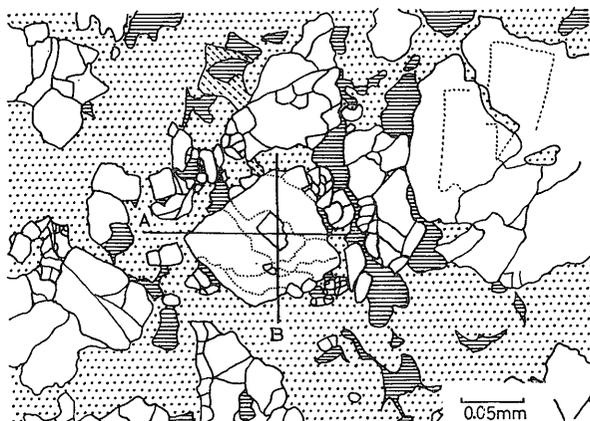
第 VI-12 図 “大井 21” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-11.

低く、最大のピークでも1%に満たない。そのために、Feの量にはほとんど変化が認められない。

大井鉱床より採取した鉱石試料は一般に比較的低Co含量で、EPMAに供した試料No. 21の大部分の黄鉄鉱もEPMAの検出感度(約0.1%)以下のCo濃度であった。第VI-11図に示した黄鉄鉱検体はそれらのなかでCoがわずかに検出された例外的なものである。硝酸によるエッチングが弱いのは付近に共生している炭酸塩の中和作用のためである。線分析の結果(第VI-12図)は、ほぼ黄鉄鉱粒子の周辺部にわずかなCo濃集部があることを示しており、黄鉄鉱粒子の中央部は一般に検出限界付近のCo濃度を示し、その変動は明らかでない。さらに検出限界を下げることであれば、分析結果図の縦軸の目盛を拡大して表示することが可能となるので、第VI-12図のCoピークは周囲のCo濃度よりさらに際

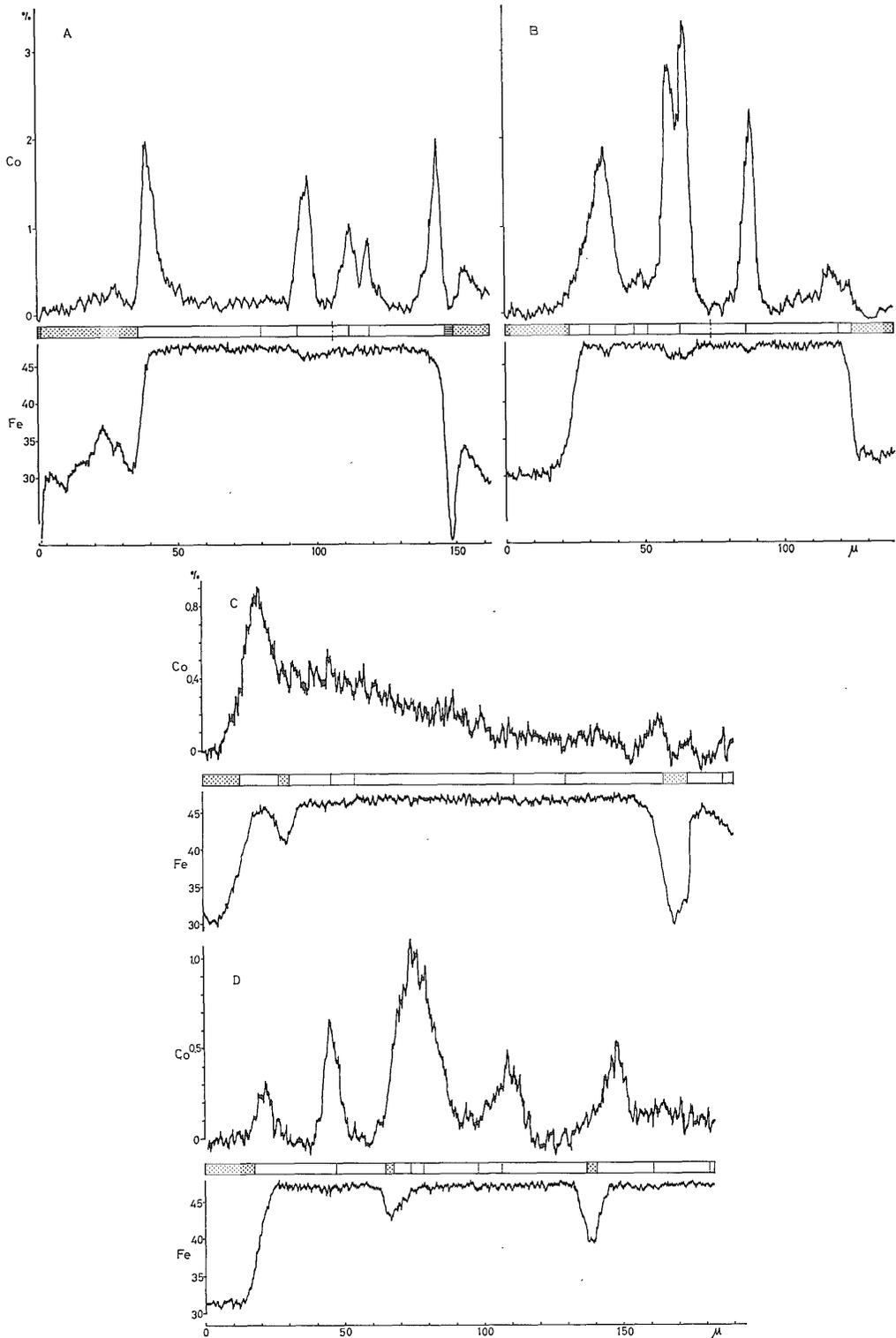
立ったものであるのかもしれない。

久根鉱床の胚胎する層準はこの地域の鉱床胚胎層準の最上位層で、この地域の鉱床のなかでは最も変成度が高いと考えられる。第VI-13図には久根鉱床からの同一鉱石試料内の異なる位置の2つのエッチング像が示してある。AおよびB lineの測線をもつ黄鉄鉱検体は中央部に明らかに独立した黄鉄鉱粒子を内蔵している。第VI-14図の線分析結果図のうちA-lineは黄鉄鉱周縁部に著しいCoの濃集帯があることを示しており、内部のCoのピークも内蔵されている黄鉄鉱粒子との境界に一致している。B-lineの黄鉄鉱内部の2つのピークも同様に包有黄鉄鉱粒子との境界と一致し、そのピークの高さはA-lineの約2倍となっている。しかし、B-lineの黄鉄鉱部外縁部のCoのピークは小さく、しかもbroadである。その左端のピークは、第VI-13図に示さ



第VI-13図 “久根20”のエッチング像

Etched figures of “Kune 20” indicating EPMA scanning lines.



第 VI-14 図 “久根 20” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-13.

れているように、上記の包有黄鉄鉱粒子とは別の包有黄鉄鉱の小粒子の縁付近を分析線が通過する位置に相当しており、このピークも内部の2つのピークと同種のものと考えられる。このように、第VI-13図の黄鉄鉱は包有黄鉄鉱粒子も含めて、結晶の周縁部に著しいCo濃集帯を形成しているが、その濃度は一様ではない。黄鉄鉱周縁部へのCoの濃集が黄鉄鉱の再結晶の際のCoの移動に起因するとした場合、これらの結果はCoの濃集にある方向性があることを示している。それは再結晶をもたらした圧力の方向となんらかの関係があるのかもしれない。

第VI-13図のCおよびD測線の黄鉄鉱検体は、上述の黄鉄鉱と同一試料中のものであるにもかかわらず、Coのほとんどのピークは1%以下であり、かなりbroadである(第VI-14図)。しかし、Coのピークの位置が黄鉄鉱粒子の周縁部付近にあることは上述の黄鉄鉱の場合と同様である。ピークがbroadとなるのは分析線がCo濃集帯を斜めに通過しているためであると解される。第VI-14図のC-lineのCoの分析結果は黄鉄鉱粒子の一方の端に漸増していく有様をみごとに示しており、Coの周縁部への移動を考える立場からは、非常に暗示的なパターンである。

新宮鉱床

新宮鉱床は四国中央部の三波川結晶片岩帯の鉱床賦存地層中最下層の川口層に見いだされた小規模な鉱床である。この地域はおおよそ下位層から上位層へ変成度が次第に増加することが知られているので、新宮鉱床はこの地域で最も変成度の低い鉱床である。

第VI-15図のエッチング像と黄鉄鉱検体中に升目に設

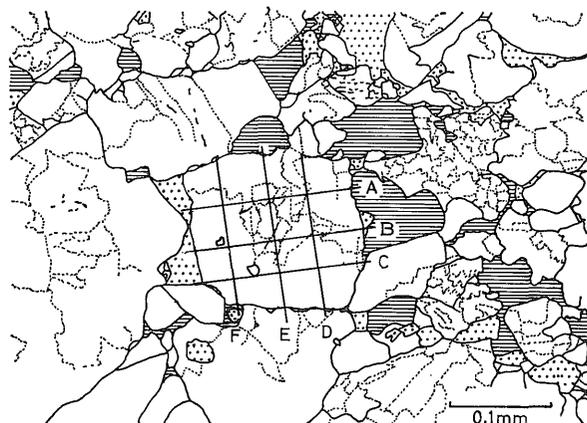
定した線分析の結果図(第VI-16図)とを対比すると、Coの濃集部はAとE、BとD、およびBとEの各交線部付近にあり、かなり局所的な分布様式をとることがわかる。このCo濃集部はエッチングによって現われた結晶成長線または粒子間境界線には一見無関係で、ほぼ黄鉄鉱粒子の中央部に位置している。この黄鉄鉱検体の場合のCoのピークの高さはたかだか1%前後である。

第VI-17図に示した試料の黄鉄鉱の分光分析の結果は上記の試料の場合とほぼ同程度のCo含量を示しているが、第VI-18図の線分析結果によれば局所的な濃集度は上記の試料よりかなり高く3%に達している。しかし、付近の他の黄鉄鉱粒子にこれほど濃集している例は見当たらなかった。Co濃集部は上記の黄鉄鉱の場合と同様に、粒子間境界線とは無関係に、ほぼ粒子の中央部に位置している。

飯盛鉱床

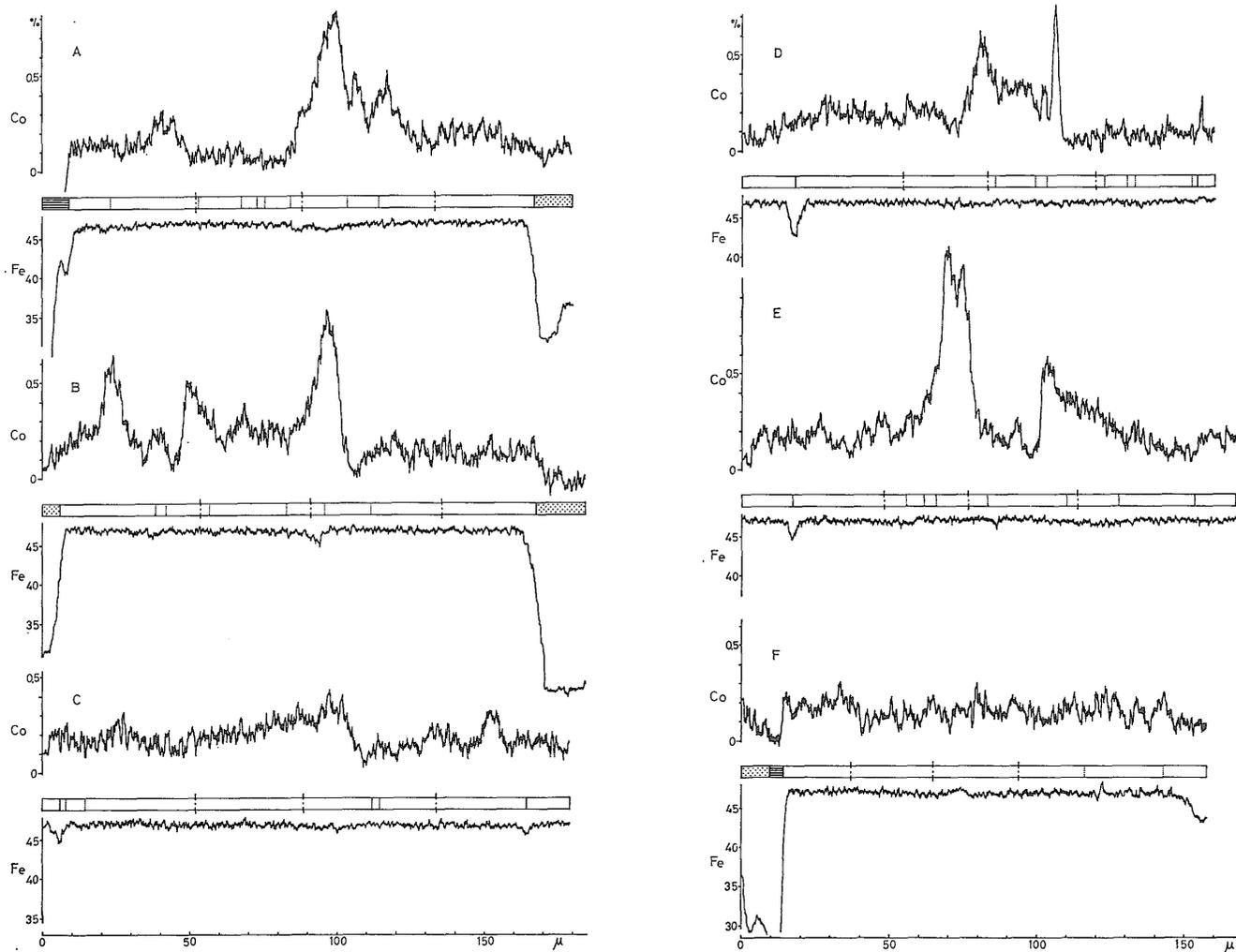
飯盛地区の鉱床は三波川結晶片岩帯にあって、天竜川流域の鉱床群と四国中央部の鉱床群との中間に位置している。主な鉱体は点紋緑色片岩層中にあり、後述の佐々連鉱床と同程度の変成度にあるといわれる。

細川鉱体は飯盛鉱体より下位の層準の無点紋帯中にあり、その変成度は、無点紋-点紋境界線からの位置関係から、新宮鉱床ないし久根鉱床と同程度かと思われる。第VI-19図の試料は細川鉱床から採取したものである。図に示してあるように、大部分の黄鉄鉱はかなり細粒である。それらのなかにおいて斑晶状のやや粗大な黄鉄鉱2例を選んでEPMA線分析を行った。AおよびB測線の黄鉄鉱検体は粒子周縁部の狭い範囲にCoを濃集する



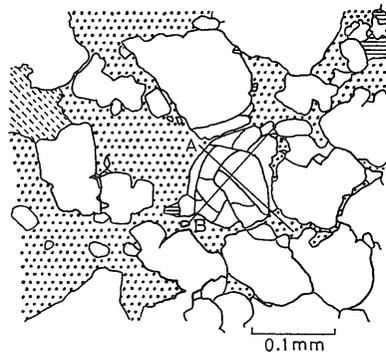
第VI-15図 “新宮 3005” のエッチング像

Etched figure of “Shingu 3005” indicating EPMA scanning lines.

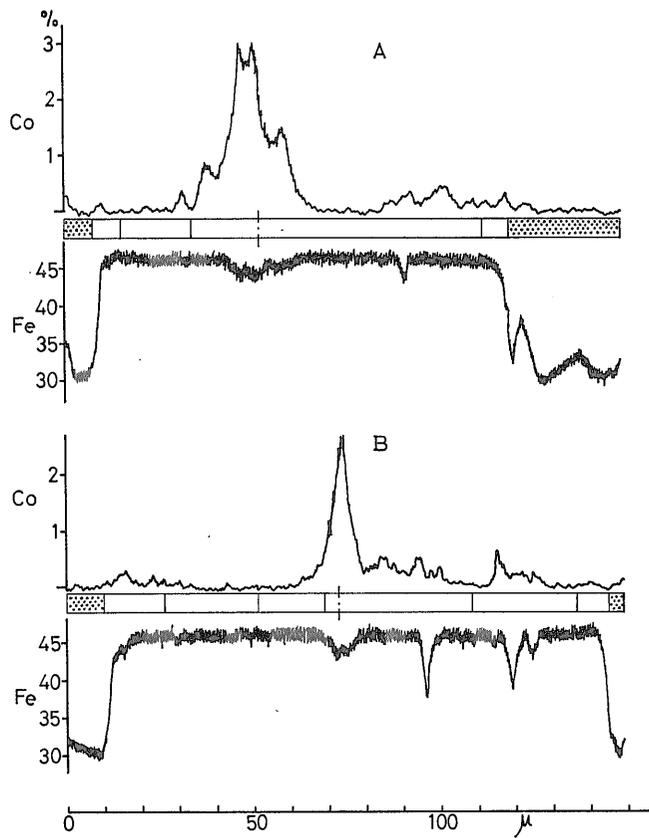


第 VI-16 図 “新宮 3005” の EPMA 線分析結果図

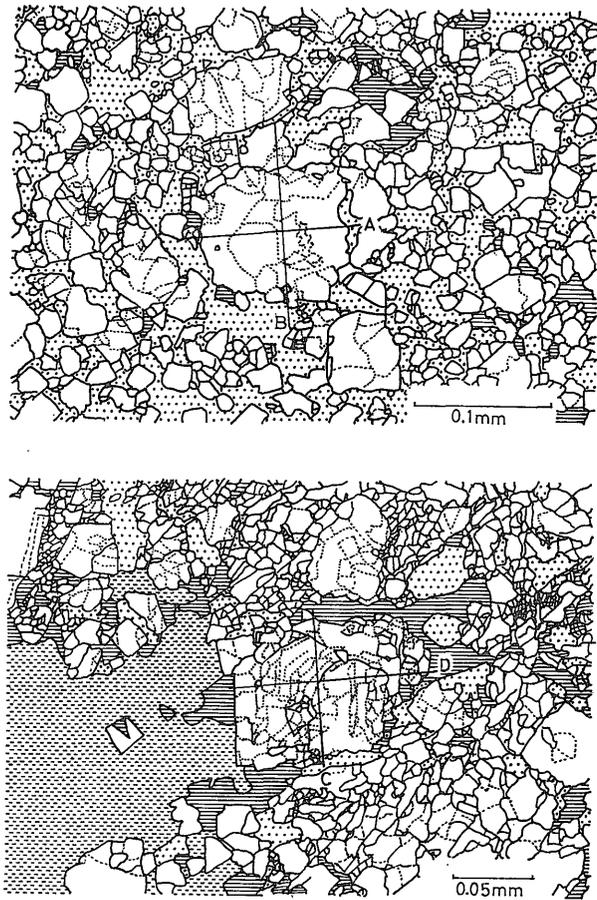
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI -15.



第 VI-17 図 “新宮 3009” のエッチング像
Etched figure of “Shingu 3009” indicating EPMA scanning lines.

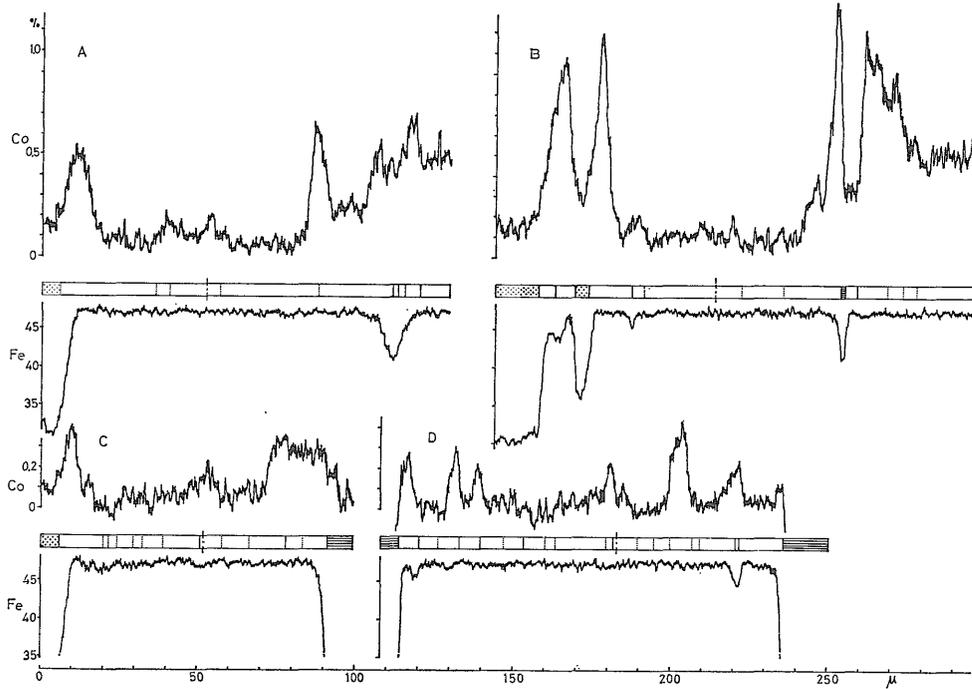


第 VI-18 図 “新宮 3009” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-17.



第 VI-19 図 “飯盛 104” のエッチング像

Etched figures of “Imori 104” indicating EPMA scanning lines.



第 VI-20 図 “飯盛 104” の EPMA 線分析結果図

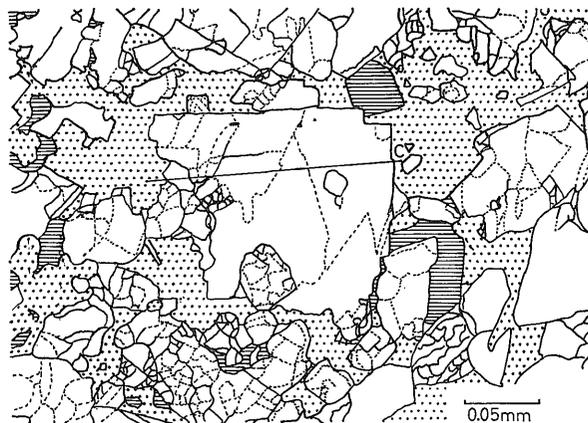
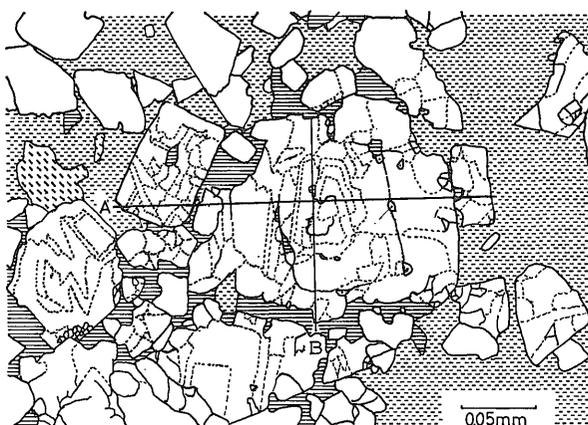
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-19.

典型的な再結晶黄鉄鉱型のパターンを示した(第 VI-20 図)。周辺の小粒子の黄鉄鉱(A-line の右端, B-line の両端)は高原状の Co 分布を示し, 粒子内の傾向は不明瞭である。CおよびD測線の黄鉄鉱は上記の黄鉄鉱よりやや複雑なエッチング像を示し, 線分析結果図(第 VI-20 図)も複雑な Co 分布パターンを示している。しかし, 傾向としては上記の A・B 測線の黄鉄鉱の場合と同様で, 全般的に Co 濃度が小さく, 個々の黄鉄鉱粒子も小さいので結果が不明瞭になったものと思われる。

第 VI-21 図の試料を採取した天野鉱体は飯盛鉱体とはほぼ同じ層準にあり, 同程度の変成を受けているものと思われる。第 VI-21 図からも明らかなように, 上記の細川鉱体の鉱石試料よりかなり粒度が粗く, 再結晶が進んでいる。AおよびB測線の黄鉄鉱検体にはエッチングによって同心的結晶成長模様が見られた。第 VI-22 図Aおよび

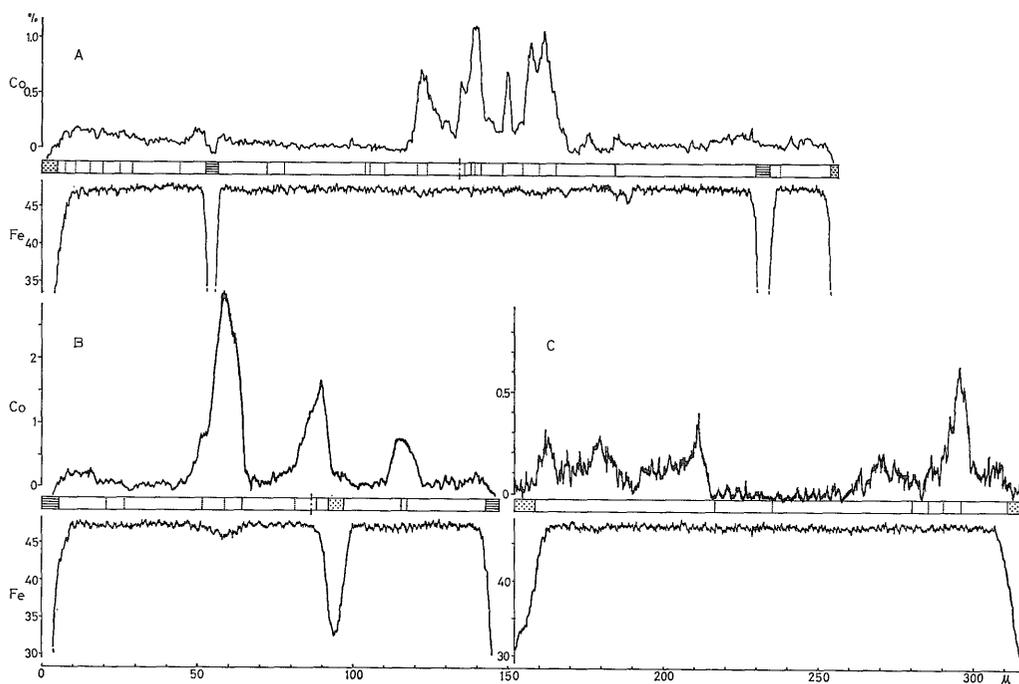
B-line の線分析結果はこの黄鉄鉱の中央部の結晶成長線と対応した位置に Co の濃集帯があることを示している。周囲に炭酸塩鉱物が存在しているため, 硝酸エッチングの進行が遅く, 結晶成長線と認定したもののあるものは粒子の境界線である可能性がある。おそらく, A および B-line の黄鉄鉱中央部に現れた Co のピークは高 Co 含量の包有黄鉄鉱の存在によるもので, その粒子の境界線と一致しているのであろうと推察される。C測線の黄鉄鉱検体はエッチングに対して抵抗性を示した。この黄鉄鉱の Co 濃度は低く, かなりの均質性を示し, 上記の A・B 測線の黄鉄鉱の外縁部の状態と似ている。

第 VI-23 図の鉱石試料は飯盛鉱体からのもので, 上記の天野鉱床の黄鉄鉱と同じような同心的エッチング模様を示した。Co の分布は同様にこのエッチング模様と密接な対応を示している(第 VI-24 図)。おそらく, 第



第 VI-21 図 “飯盛 137” のエッチング像

Etched figures of “Imori 137” indicating EPMA scanning lines.



第 VI-22 図 “飯盛 137” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-21.

VI-23 図に結晶成長線として示された線に沿って Co の濃集帯が形成されているのであろうと思われる。Co の分布形態から見て、これらの成長線のあるものは粒子間境界線の可能性も考えられるが、エッチング像の形態から、多分、Co 濃集帯の前線がその急激な濃度変化を反映させて結晶成長線として現れたものであろう。また、B-line の分析結果の一部に認められるように、Co のピークが黄鉄鉱粒子の内側に緩傾斜で、外側へは急傾斜となることは再結晶に際しての Co の移動方向を示唆しているものと思われる。

佐々連鉄床

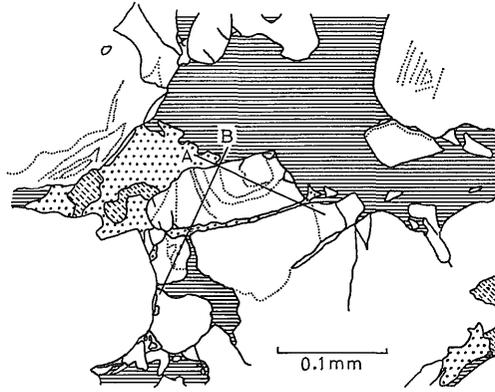
佐々連鉄床は四国中央部の三波川結晶片岩帯の点紋一無点紋境界線付近の点紋緑色片岩層に胚胎しており、前述の飯盛鉄床と同程度の変成度であるといわれる。佐々連鉄床にはわずかに層準を異にするいくつかの鉄体が見いだされているが、試料 No. 3065 および 3067 は金泉鏡から、3087 は金砂本鏡から採取した試料である。

第 VI-25 図に示されているように、試料 No. 3065 の黄鉄鉱検体は、前述の飯盛鉄床の場合と同じように、同心的結晶成長模様を示すエッチング像を与えた。第 VI-26 図の線分析結果図に示された Co のピークのほとん

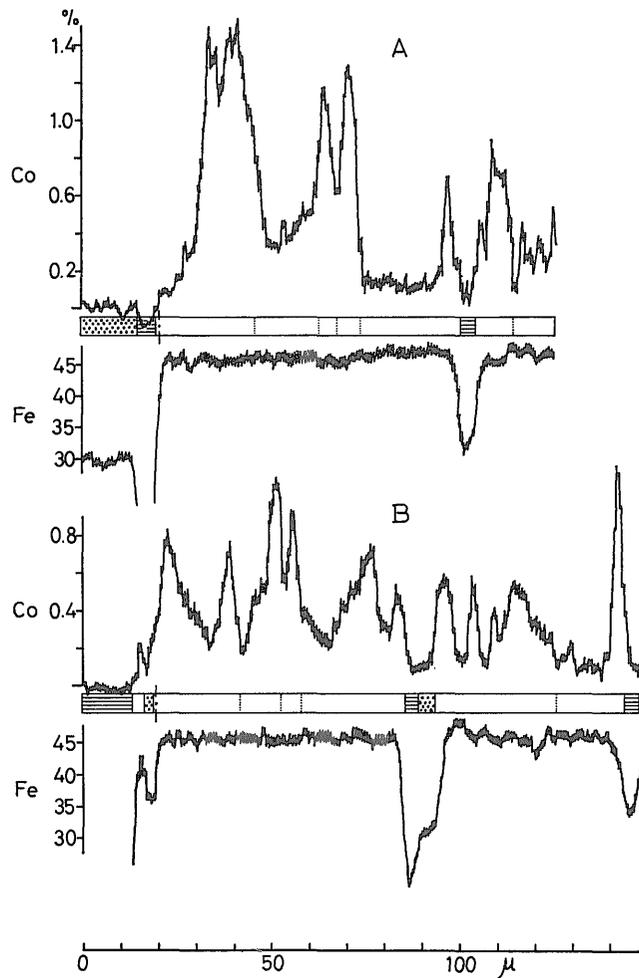
どはエッチングによって現れた結晶成長線または粒子境界線と対応しており、粒子の境界付近に Co が濃集する再結晶黄鉄鉱の典型的なパターンに至る過渡的なパターンであると解釈される。

試料 No. 3067 の黄鉄鉱はモザイク状のエッチング像を示し (第 VI-27 図)、結晶成長線は上記の場合と比較して著しく少ない。第 VI-28 図の線分析結果図は上記の試料の場合より明確に粒子間境界線付近への Co の濃集を示している。しかしなお、粒子の内部では、後述の白滝鉄床の場合ほど Co 濃度に関して均質ではない。

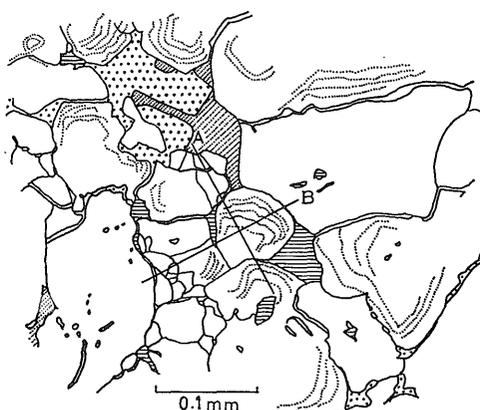
試料 No. 3087 は金砂本鏡から採取したもので、前 2 試料より若干変成度が高いと考えられる。第 VI-29 図に示してあるように、この鉄体の黄鉄鉱は一般に粗粒で、エッチングに対して抵抗を示し、大部分の黄鉄鉱は完全な再結晶形を示していると考えられる。この試料の黄鉄鉱の分光分析法による Co の分析値は EPMA による分析に供した試料の中で最も低い値に属していたが、第 VI-30 図に示した線分析結果も低 Co 含量を裏づけている。A から F まで格子状に測線を設けた黄鉄鉱検体は、ほぼ全域に亘って、EPMA の検出限界値 (0.1%) から 0.4% 程度までのかなり均質な Co 分布を示している



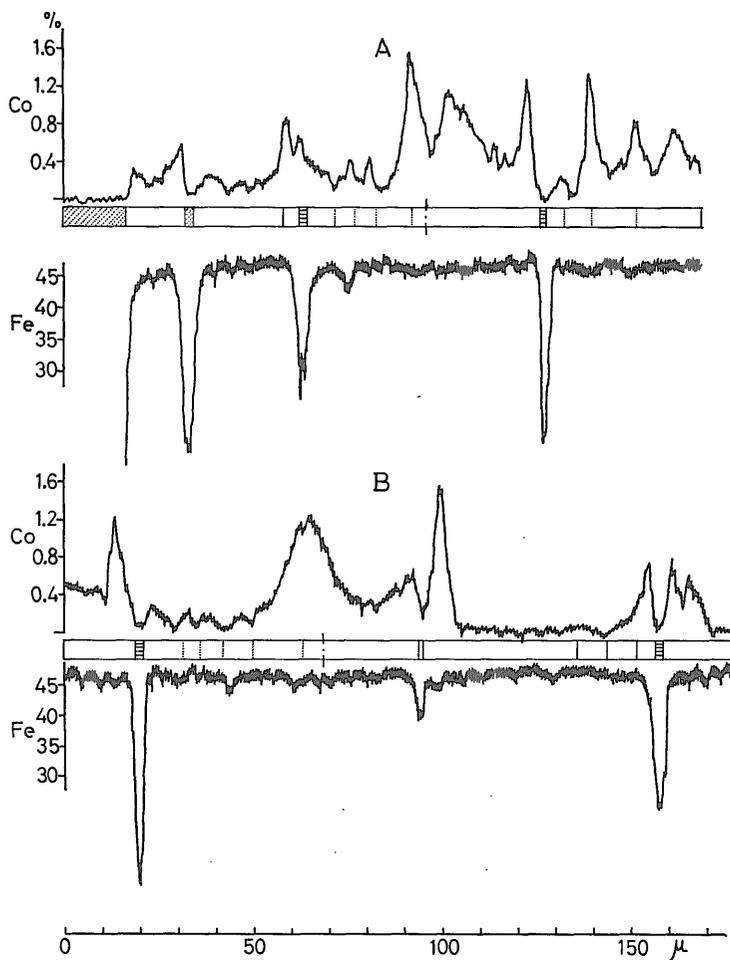
第 VI-23 図 “飯盛 37” のエッチング像
Etched figure of “Imori 37” indicating EPMA scanning lines.



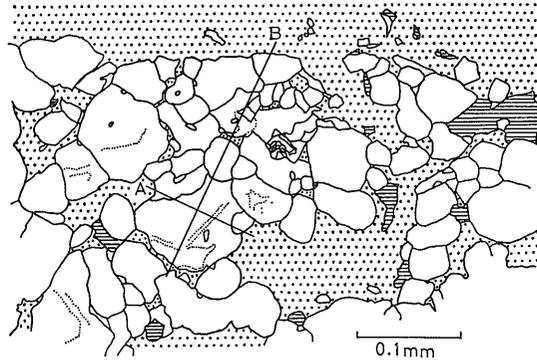
第 VI-24 図 “飯盛 37” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-23.



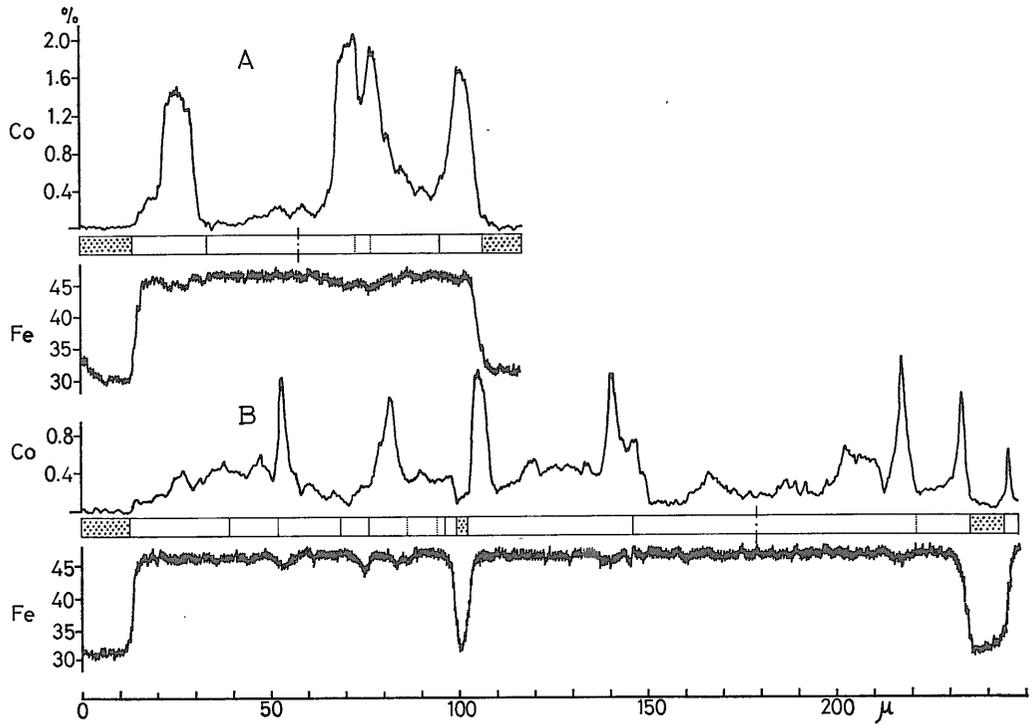
第 VI-25 図 “佐々連 3065” のエッチング像
Etched figure of “Sazare 3065” indicating EPMA scanning lines.



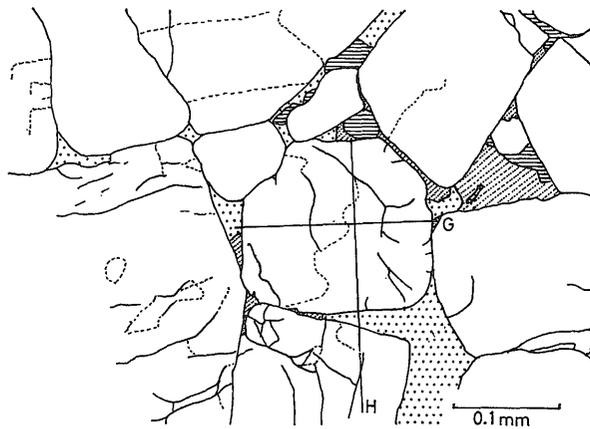
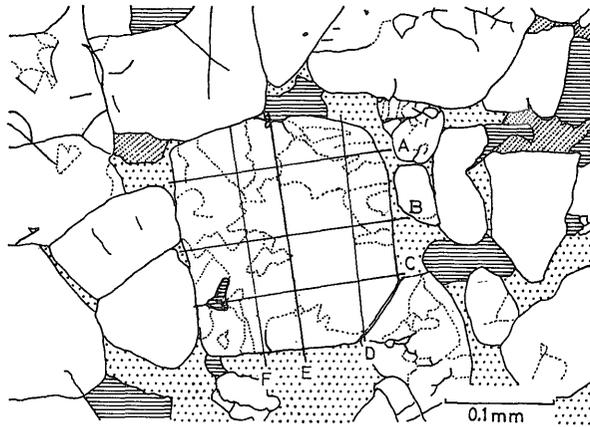
第 VI-26 図 “佐々連 3065” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-25.



第VI-27図 “佐々連 3067” のエッチング像
Etched figure of “Sazare 3067” indicating EPMA scanning lines.



第VI-28図 “佐々連 3067” のEPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-27.



第 VI-29 図 “佐々連 3087” のエッチング像
Etched figures of “Sazare 3087” indicating EPMA scanning lines.

が、それでも粒子の周縁部は中心部に比較して幾分 Co を濃集する傾向が認められる。G および H 測線の黄鉄鉱検体においては、目標とした黄鉄鉱そのものは上記の場合と全く同じような Co の分布を示したが、図中下方に隣接している黄鉄鉱の周縁部に著しい Co のピークが現れた (第 VI-30 図, H-line)。このようなパターンは後述の白滝鉱床の試料に一般的なものである。

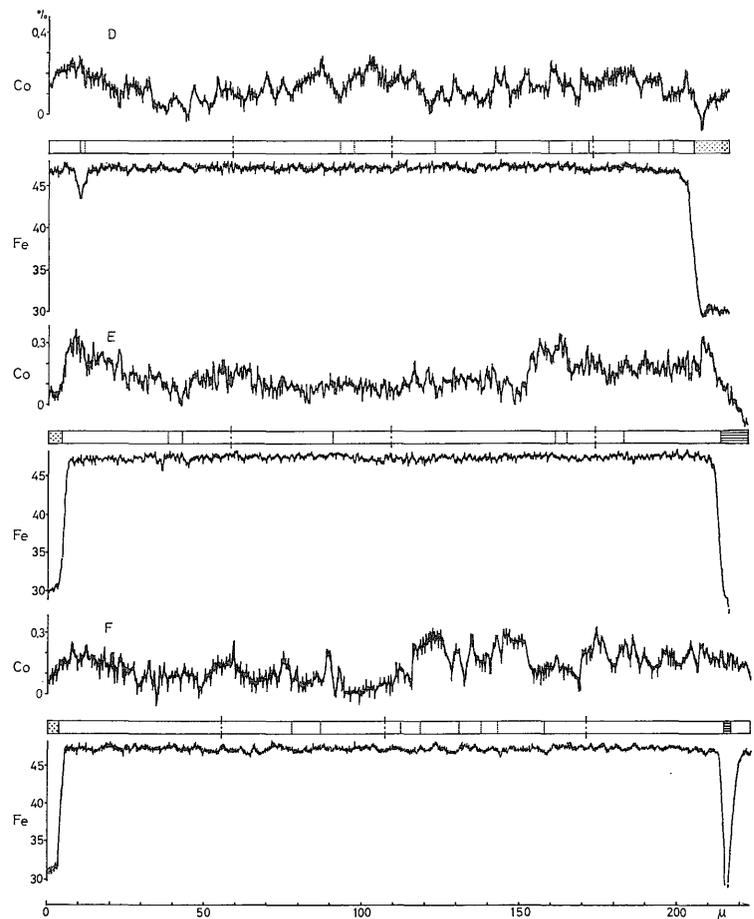
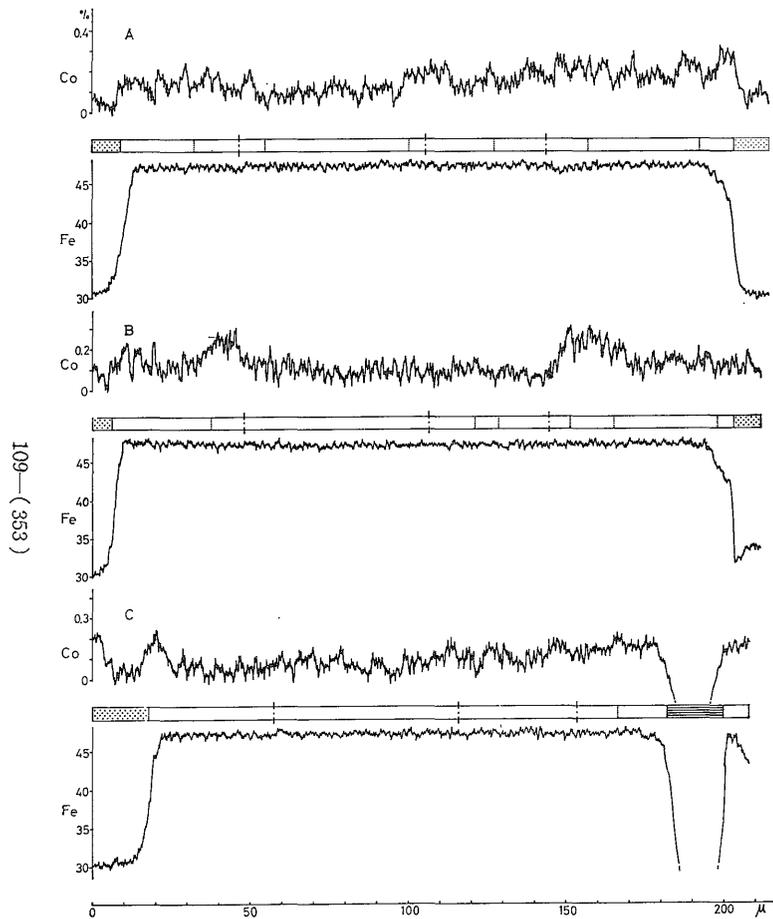
白滝 鉱床

白滝鉱床は四国中央部の三波川結晶片岩帯の鉱床胚胎層準のうち最上位の地層に見いだされた鉱床である。母岩は点紋緑簾角閃片岩で、緑簾角閃岩相に相等する変成度を示し、わが国で最も強い広域変成作用を受けた鉱床の一つであるといわれている。

試料 No. 6003 は、第 VI-31 図に示してあるように、脈石鉱物を多く含み、銅品位の低い鉱石である。分光分

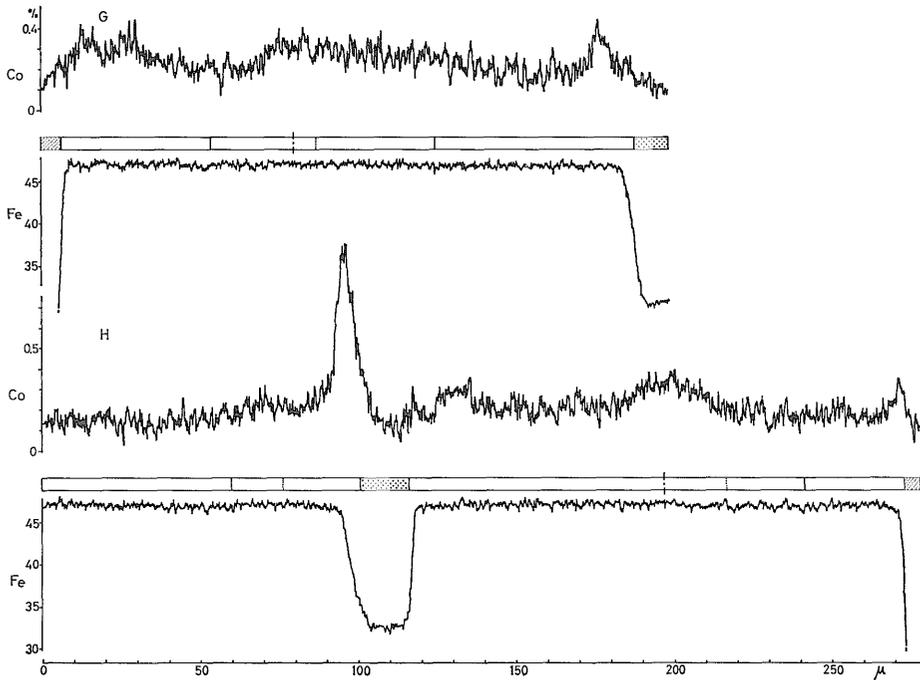
析法による Co の分析値も低い。エッチングの結果、複雑な結晶成長模様が現れたが、線分析の結果はその模様に関係なく、黄鉄鉱粒子内はかなり均一な Co の分布を示した。唯一の Co のピークは粒子の裂罅沿いに入り込んだ脈石鉱物に接する部分に対応している (第 VI-32 図)。この Co 分布のパターンは前述の佐々連鉱床金砂本錫の試料の場合と酷似している。

試料 No. 6044 の黄鉄鉱はエッチングに対し非常に抵抗を示し、結晶成長線らしきものは現れなかった (第 VI-33 図)。線分析の結果も上述の黄鉄鉱と同様に粒子内での均質な Co 分布を示したが、その濃度は上述の黄鉄鉱の場合のほぼ 2 倍の値である。このことは再結晶前の黄鉄鉱の Co 含量を反映したものと考えられる。第 VI-34 図の A-line の右端の Co のピークは第 VI-33 図 A-line 上の小黄鉄鉱粒子に対応している。この小粒子は



第 VI-30 図 “佐々連 3087” の EPMA 線分析結果図
 EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-29.

微量元素による本邦含銅硫化鉄鉱鉄床の地球化学的研究 (伊藤司郎)



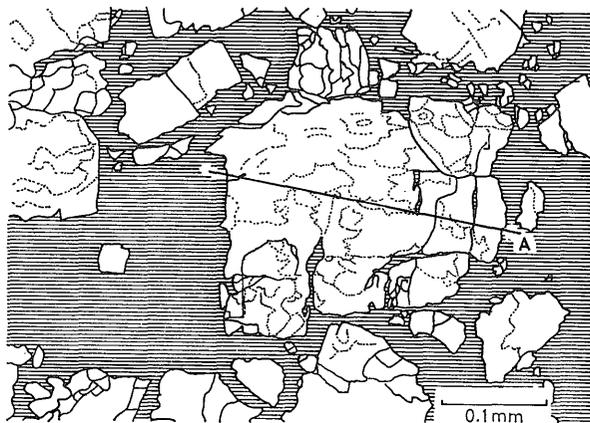
第 VI-30 図

再結晶後に分割された粒子とも考えられるので、この鉱床の黄鉄鉱に一般的な傾向である粒子内の Co の均質性および粒子周縁部の狭い範囲への Co の濃集という類型と一致した Co 分布形態である可能性が高い。

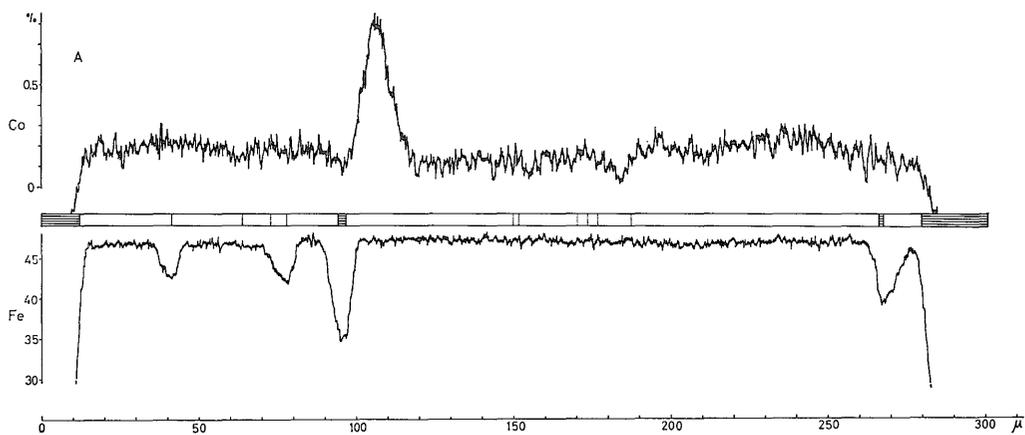
第 VI-35 図の試料 No. 6088 の黄鉄鉱検体はこの鉱床の黄鉄鉱としては異質の Co 分布パターンを示した (第 VI-36 図)。すなわち、黄鉄鉱粒子の中央部に著しい Co 濃集部があり、A-line における Co の background は B-line のそれの約 2 倍を示している。エッチング像は著しい破碎構造を思わせる模様を示しているが、A-line と B-line の交線部付近には結晶成長線が現れ、Co 濃集部の範囲と一致している。また、第 VI-36 図の A-line の左端のピークは粒子の周縁よりわずかに黄鉄鉱内部に位置しており、その他のピークも含めて、A-line 上の Co のピークは B-line のそれらと比較して broad である。これらの事実はこの黄鉄鉱がまだ再結晶途上であり、Co の再分布の未完成の状態を示していると考えられる。中央部の高濃度の Co は中心部の粒子間境界部に向かっていくように思われる。おそらく、最終的には交線部付近の粒子間境界に集結し、粒子外へ通ずるクラックを通過して一気に吐き出されることになるのであろう。このような局所的な大量の Co の移動が後述のコバルト鉱物の形成に結び付くと解釈される。

第 VI-37 図の黄鉄鉱検体は粒子の周縁の非常に狭い範囲に Co を濃集している典型的な例である。エッチング像は包含している黄鉄鉱小粒子を幾重にも取り囲むような同心的結晶成長模様を描き出している。しかしながら、粒子内部の Co の分布はこの結晶成長模様とは無関係にほぼ均一である。A-1 line および B-1 line は包含黄鉄鉱小粒子を通過しており、それらの線分析結果 (第 VI-38 図) はこの小粒子とホストの黄鉄鉱とは、粒子内部の Co 濃度が明らかに異なること、および包含黄鉄鉱においてもホストの黄鉄鉱と同様に、粒子の周縁に Co 濃集帯を形成していることを示している。このように、この黄鉄鉱検体が再結晶による最も典型的な Co の再分布パターンを示しているのには次のような 2 つの理由が考えられる。第 1 はこの黄鉄鉱がたかだか長径 0.15 mm、短径 0.08 mm 程度の小粒子で、全体の Co 濃度もそれほど高くないこと。その結果、この黄鉄鉱周辺にコバルト鉱物を形成させることがなく再分布パターンが乱されなかった。第 2 はこの黄鉄鉱小粒子が黄銅鉱中に孤立していること。そのため、他の多くの黄鉄鉱粒子との境界の存在によって惹き起される Co 分布の複雑性からまぬがれた。

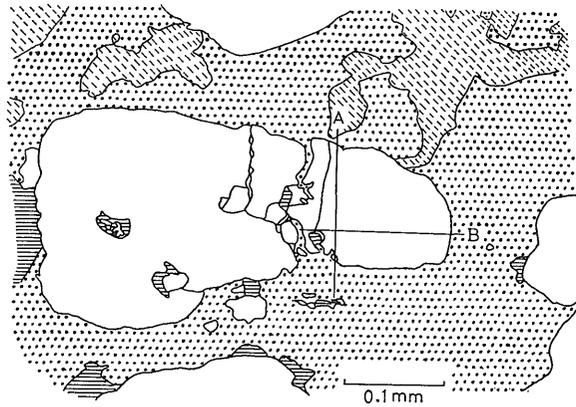
なお、この試料片の他の場所からはコバルト鉱物が発見された。それに関しては次節で記述する。



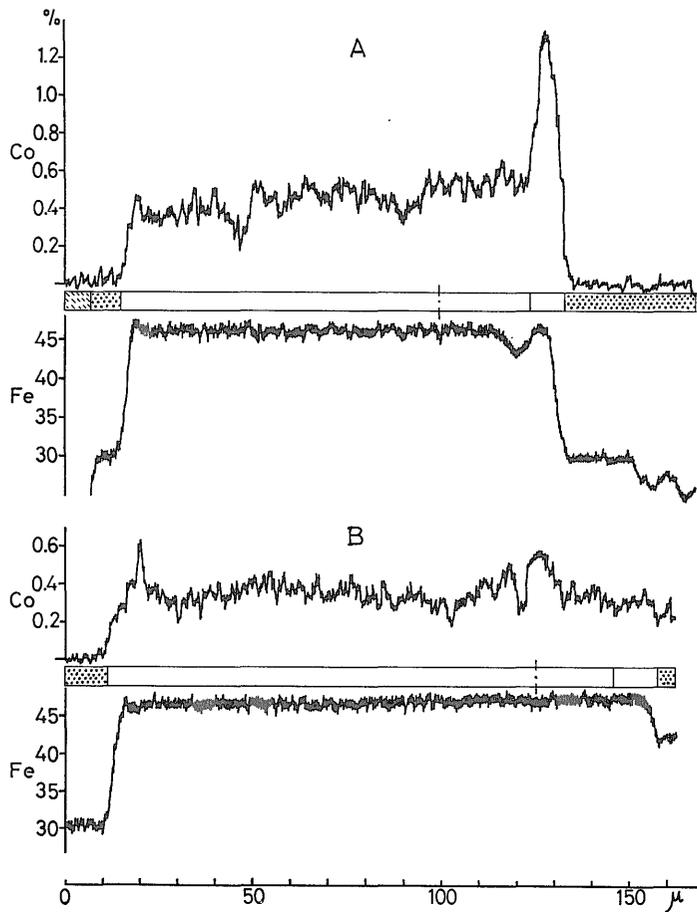
第 VI-31 図 “白滝 6003” のエッチング像
Etched figure of “Shirataki 6003” indicating EPMA scanning lines.



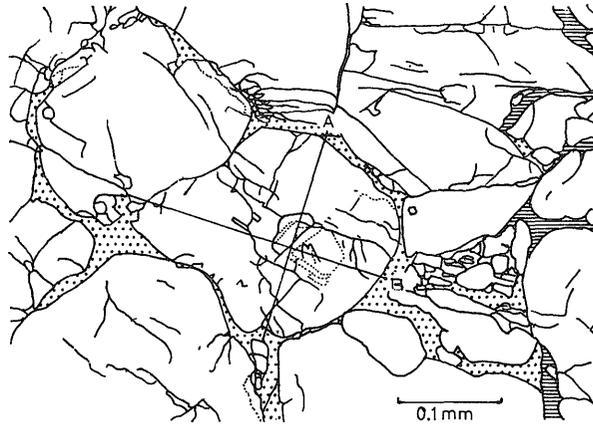
第 VI-32 図 “白滝 6003” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-31.



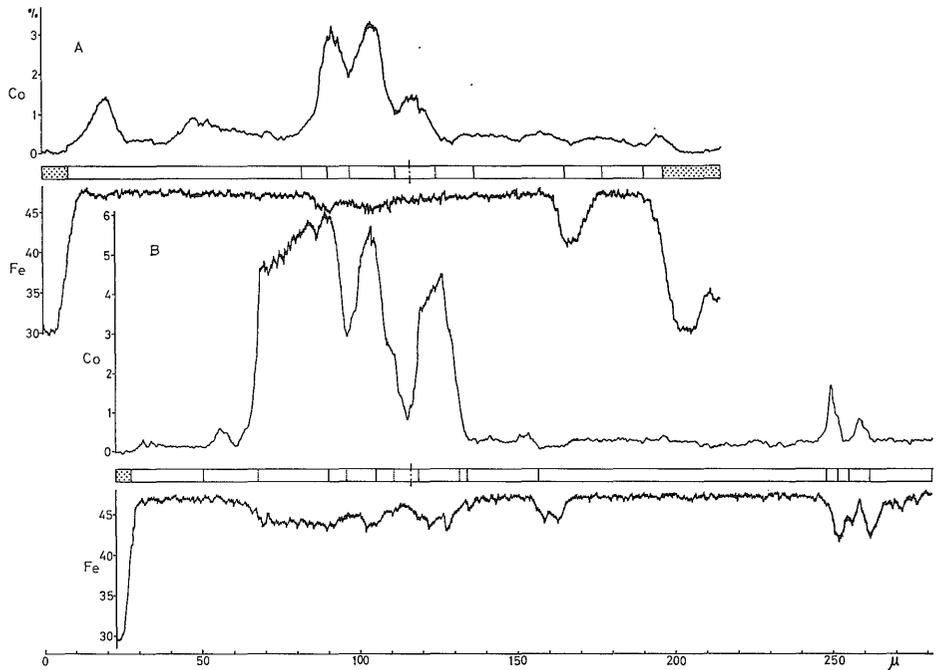
第 VI-33 図 “白滝 6044” のエッチング像
Etched figure of “Shirataki 6044” indicating EPMA scanning lines.



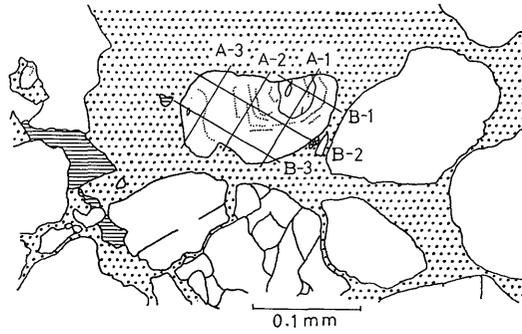
第 VI-34 図 “白滝 6044” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-33.



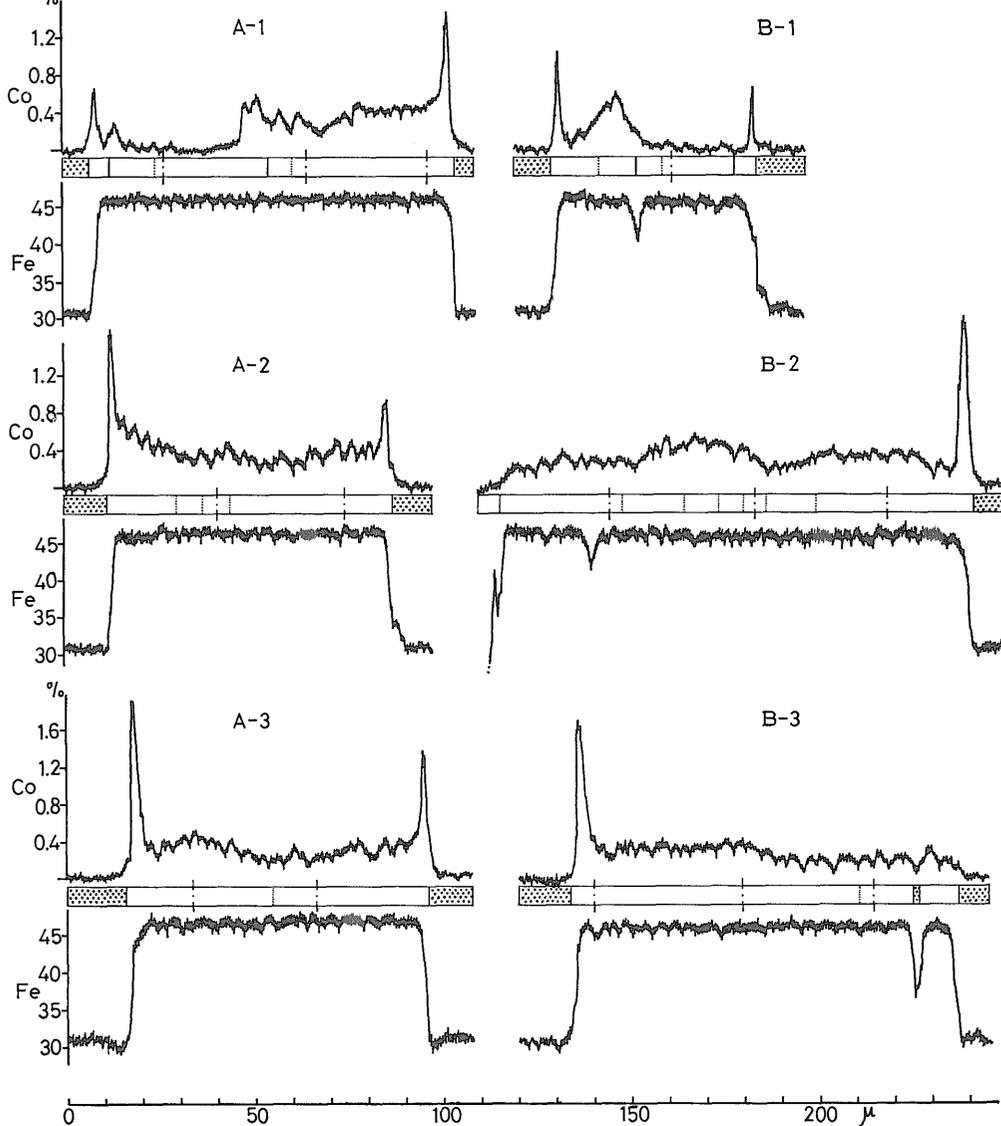
第 VI-35 図 “白滝 6088” のエッチング像
Etched figure of “Shirataki 6088” indicating EPMA scanning lines.



第 VI-36 図 “白滝 6088” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-35.



第 VI-37 図 “白滝 3012” のエッチング像
Etched figure of “Shirataki 3012” indicating EPMA scanning lines.



第 VI-38 図 “白滝 3012” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-37.

筏津鉱床

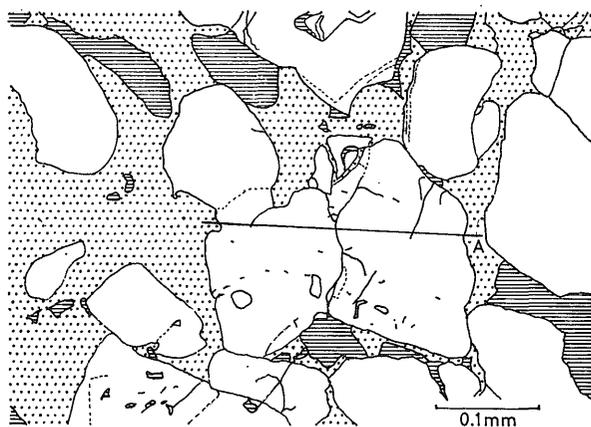
筏津鉱床は上記白滝鉱床の西北西 12 km 付近に位置し、層序的には白滝鉱床の下位、別子鉱床よりやや上位の地層に胚胎していると考えられている(土井, 1959 b)。変成度は白滝鉱床より若干低い程度である。

この鉱床の黄鉄鉱検体はエッチングに対して抵抗性を示し(第 VI-39 図), EPMA 線分析の結果図(第 VI-40 図)は明らかに黄鉄鉱粒子境界線と一致する位置に Co のピークがあるのみで黄鉄鉱粒子内部は低濃度で均一であることを示している。このような Co の分布形態は先の白滝鉱床や佐々連鉱床金砂鍾の低 Co 含量の黄鉄鉱の

場合と全く同型である。

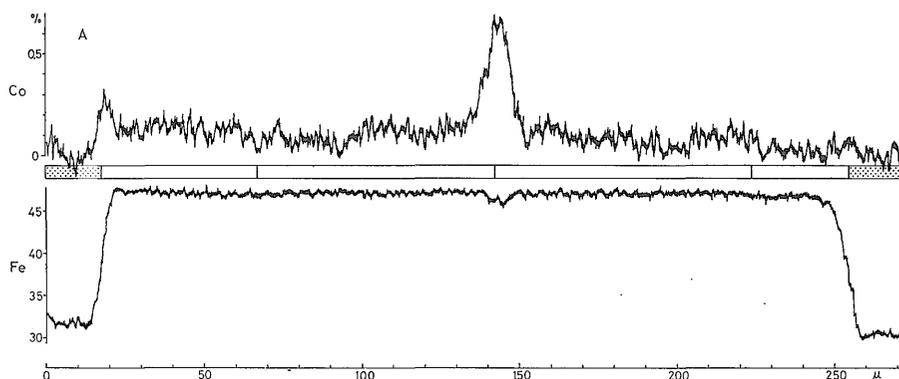
下川鉱床

下川鉱床は北海道日高層群の粘板岩と輝緑岩の接触部付近に見いだされている含銅硫化鉄鉱床で、高濃度の Co を含むことで特徴的である(牛沢, 1956 a, b; 沢, 1958; 三宅, 1961, 1965; 石尾・窪田, 1969; 番場ほか, 1970; 池田ほか, 1971)。この鉱床にはコバルト鉱物の存在が知られており、加藤昭・佐藤(1963)はコバルトペントランダイト、中村・鞠子(1967)はコバルトマッキナワイトを記載している。鉱床は変成作用をほとんど受けていないと考えられている。



第 VI-39 図 “筏津 14-2-B” のエッチング像

Etched figure of “Ikadazu 14-2-B” indicating EPMA scanning lines.



第 VI-40 図 “筏津 14-2-B” の EPMA 線分析結果図

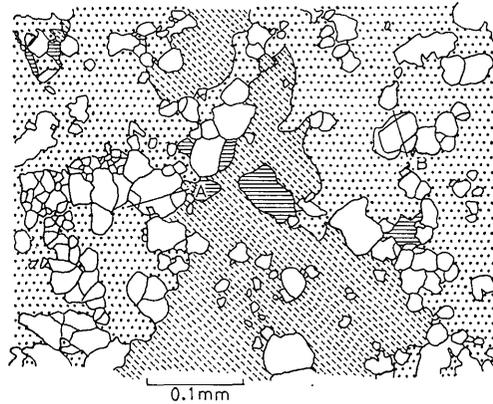
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-39.

第VI-41図に示されているように、この試料の黄鉄鉱は他形を示しており、三宅(1965)のPy IIまたは番場ほか(1970)のPy Icに相應している。エッチングの結果は細粒の黄鉄鉱の集合であることを示し、結晶成長模様は現れない。EPMA線分析の結果(第VI-42図)、一般に、黄鉄鉱粒子境界付近でCo濃度が減少する傾向を示し、黄鉄鉱粒子の内部は高Co濃度で、単位粒子での

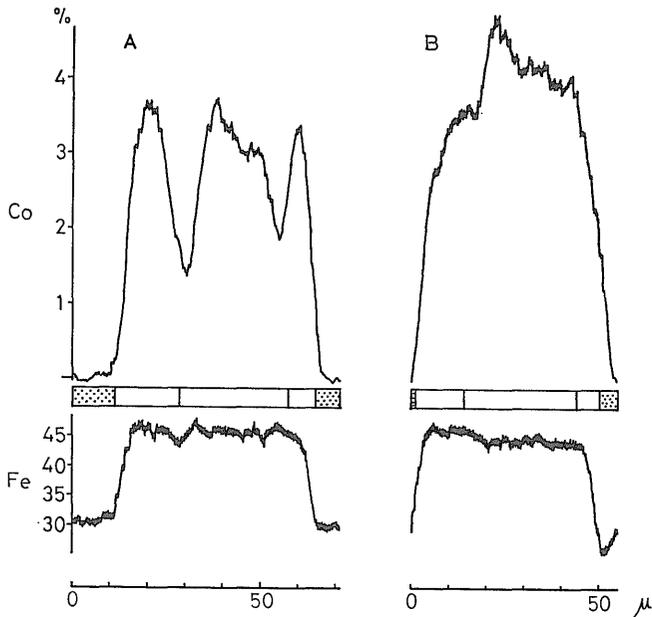
Coの濃度変化は放物線状となる。

柵原鉄床

柵原鉄床は岡山県北部の二畳紀の粘板岩と変輝緑岩の境界付近の火山碎屑岩中に見いだされた大規模な黄鉄鉱鉄床である。鉄床は、多分、その母岩とともに強い熱変成を受けているが、動力変成作用に関しては未変成ないし弱変成であると考えられる。下記の試料を採取した柵



第VI-41図 “下川1412”のエッチング像
Etched figure of “Shimokawa 1412” indicating EPMA scanning lines.

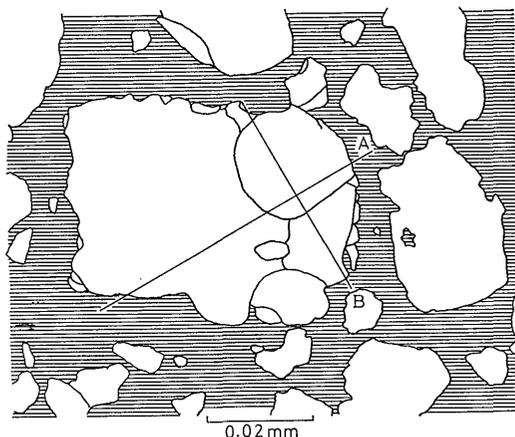


第VI-42図 “下川1412”のEPMA線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-41.

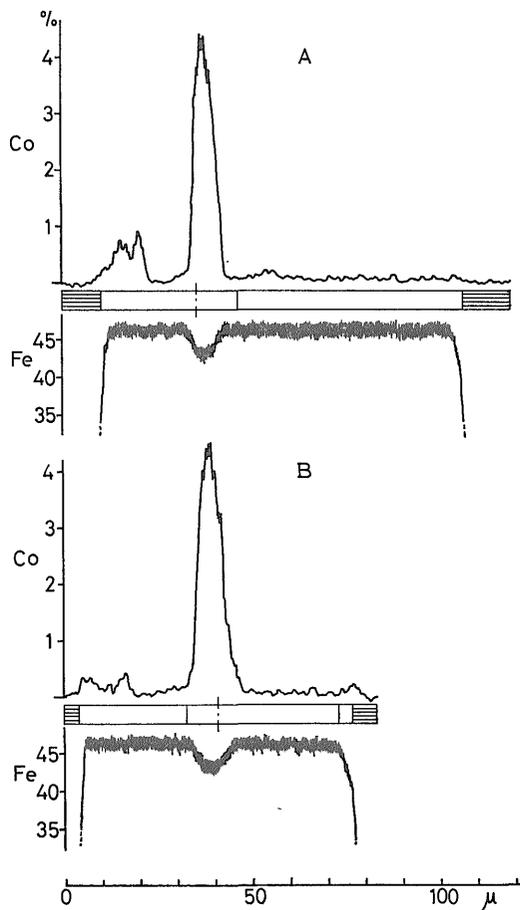
原下部鉱体の鉱石はほとんど黄鉄鉱だけからなり、Co に関して累帯分布していることが知られている (YAMAMOTO, et al., 1968). 以下の試料はいずれも高 Co 分帯に属している。

第 VI-44 図の EPMA 線分析結果は黄鉄鉱中の Co が非常に局部的に濃集し、その濃集部はエッチングによって現れた粒子間境界線 (第 VI-43 図) とは一致せず、黄鉄鉱結晶内にあることを示している。この試料の Co K α 線の特徴 X 線像 (第 VI-45 図) によると、Co の分布形態は帯状ではなく点滴状である。

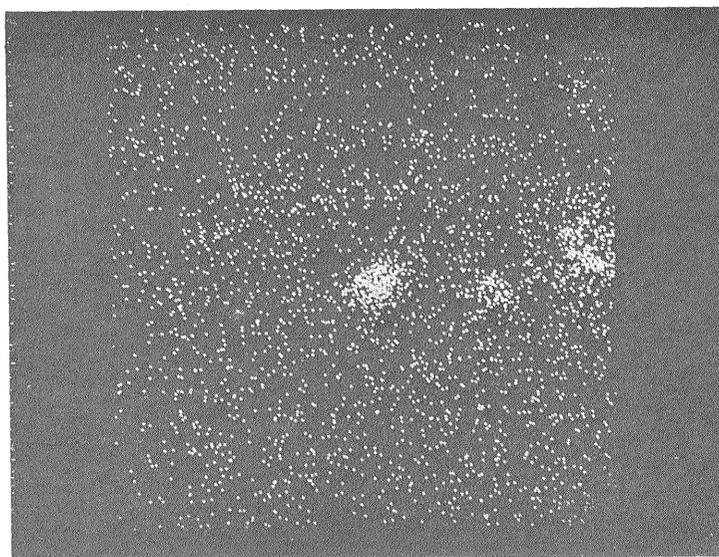
試料 No. 1926 はエッチングによって黄鉄鉱粒子内に明瞭な結晶成長模様が現れた (第 VI-47 図)。この試料の電子線吸収像 (第 VI-46 図) に周囲の黄鉄鉱より暗色 (平均原子量がより重いことを示す) となって現れている五角形の模様はこの結晶成長模様と一致する。また、第 VI-48 図の線分析結果図に示された黄鉄鉱粒子内部の



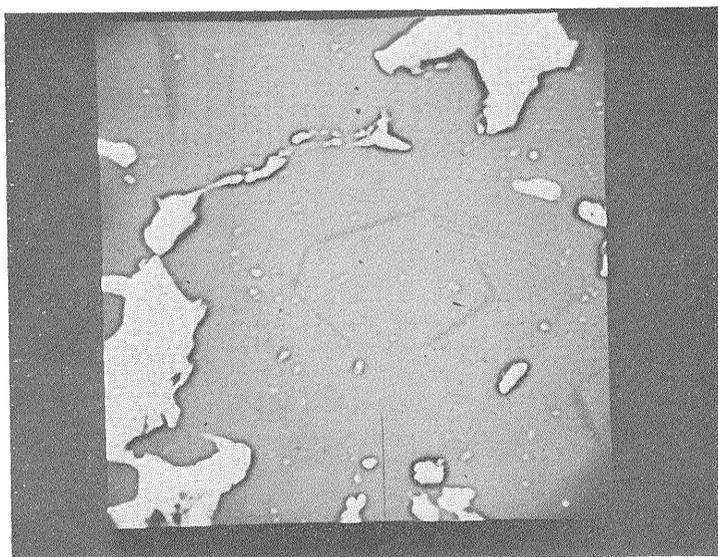
第 VI-43 図 “柵原 1205” のエッチング像
Etched figure of “Yanahara 1205” indicating EPMA scanning lines.



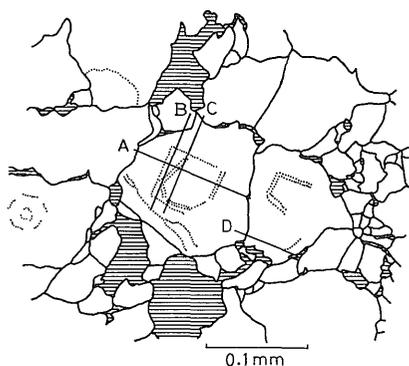
第 VI-44 図 “柵原 1205” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-43.



第 VI-45 図 “柵原 1205” の $\text{Co K}\alpha$ 線の特性 X 線像
Characteristic X-ray image by $\text{Co K}\alpha$ of sample “Yanahara 1205”.



第 VI-46 図 “柵原 1926” の電子線吸収像
Electron absorption image of sample “Yanahara 1926”.



第 VI-47 図 “柵原 1926” のエッチング像
Etched figure of “Yanahara 1926” indicating
EPMA scanning lines.

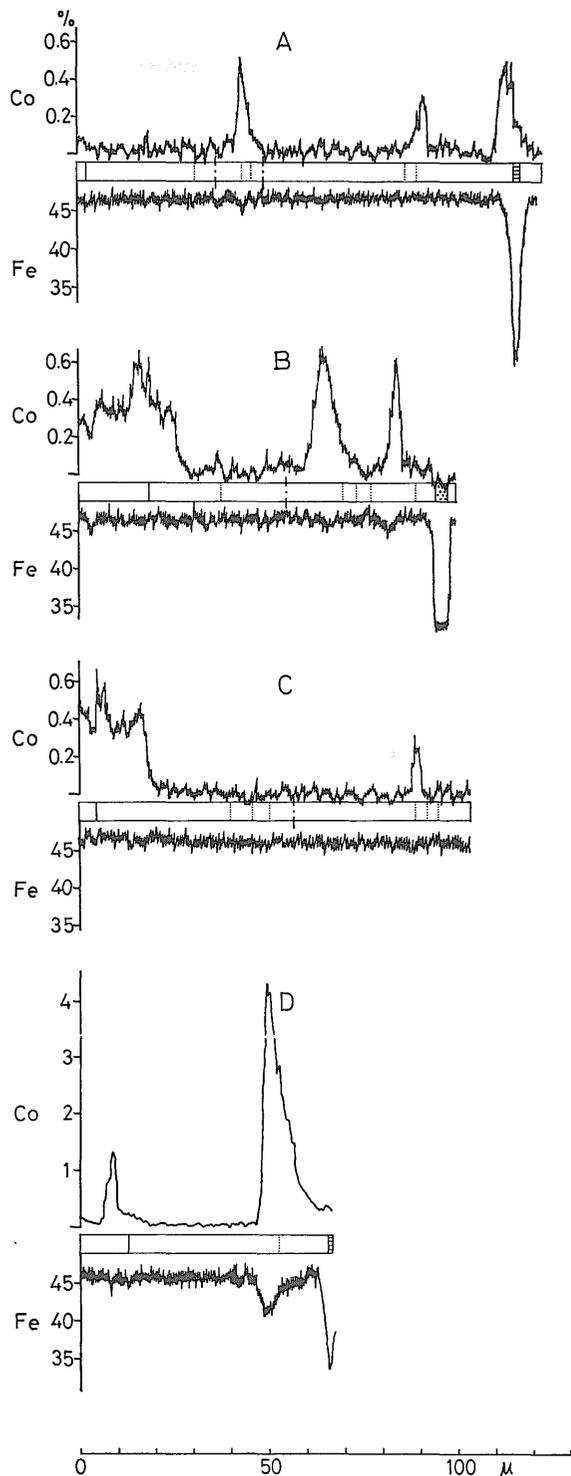
Co のピークの位置はほぼこの成長線にある。これらのことはこの黄鉄鉱の五角十二面体の結晶成長の途中のある時期に Co が結晶面上に一斉に沈積したことを示している。このような帯状分布の他に、線分析結果図には、黄鉄鉱粒子間の境界付近に Co が局部的に分布することおよび上述の試料 No. 1205 の場合と同様な点滴状に高濃度で分布する状態も示されている。

柵原鉱床は Co に関して累帯分布していることから、典型的な層状含銅硫化鉄鉱床とは成因的に異なるものと考えられるが、このような黄鉄鉱中の Co の分布様式は初生のものであり、大量の FeS₂ が沈殿する環境において少量の Co が沈殿する機構を考察する上で興味のある事実を提供している。

VI.3 白滝鉱床で見いだしたコバルト鉱物について

わが国の含銅硫化鉄鉱床には、他の鉱床に比較して Co が普遍的に高濃度で存在しているにもかかわらず、ごく最近までコバルト鉱物の存在はほとんど報告されていなかった。わずかに今井 (1950) が大久喜鉱床で輝コバルト鉱の存在を報告しているのみであった。この種の鉱床の中でも特に Co の高濃度で知られている北海道の下川鉱床で、加藤昭・佐藤 (1963) が鉱石の顕微鏡観察と EPMA による分析によってコバルトペントランタイトの存在を報告し、次いで中村・鞆子 (1967) は同じく下川鉱床で、上記鉱物のほかにコバルトマッキナワイトおよび未同定のコバルト鉱物の存在を記載している。

三波川結晶片岩帯の層状含銅硫化鉄鉱床においては、前述の今井による大久喜鉱床のほかに、加瀬 (1972) は別子鉱床下部の磁硫鉄鉱と黄銅鉱からなる鉱石中に輝コバルト鉱の存在を記載した。また、兼平・立見 (1970) は私信として中山文磨が佐々連鉱床でコロライトを見いだしたと報じているが、詳細は不明であった。この佐々



第 VI-48 図 “柵原 1926” の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to
those in Fig. VI-47.

連鉱床のカロライトについてはごく最近になって、立見・中山 (1973) がその概略を報告している。論者は本研究の途上、白滝鉱床の鉱石からカロライトを見だし、その概略を報告 (1972) した。これらの鉱床以外の含銅硫化鉄鉱鉱床にはコバルト鉱物の存在は全く知られていない。

カロライトは硫コバルト鉱系、 $(\text{Co, Ni})_2(\text{Co, Ni, Fe, Cu})\text{S}_4$ の Cu を含むメンバーの一つで、通常 Cu, Ni, Fe の硫化物を伴う銅鉱床に産出する。しかし、世界的にも希産鉱物で、例えば、Maryland の Carroll County (SHANNON, 1926), ノルウェーの Raipas 鉱山 (VOKES, 1956, 1967), 中央アフリカの銅ベルトにおけるいくつかの鉱床 (Chibuluma 鉱床 (DARNLY and KILLINGWORTH, 1962) や Camoto 鉱床 (BARTHOLOMÉ et al., 1971) など) などのきわめて限られた鉱床にしか報告されていない。日本においては前述の佐々連鉱床お

よび本報の白滝鉱床のみである (ITO, et al., 1973).

カロライトを見いだした鉱石は、白滝鉱床の下 25 番坑、ソ 145 から採取した試料 No. 3012 で、第 VI-49 図に示してあるように、粗粒の半自形黄鉄鉱とそれらの間隙を埋める黄銅鉱からなっている。少量の斑銅鉱も共生している。カロライトは黄銅鉱中において黄鉄鉱と接する位置に見いだされ、他形ないし半自形を呈している。この鉱石に見いだされたカロライトは全て直径 0.02 mm 以下である。

光学的な特性は以下のものであった。

色: ややピンクがかった乳白色

反射多色性: なし

異方性: なし

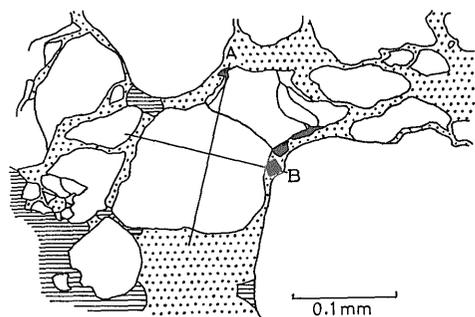
内部反射: なし

研磨硬度: >黄銅鉱, <黄鉄鉱

反射度: >黄銅鉱, <黄鉄鉱

EPMA による定量分析法によって測定した化学組成を既存のデータとともに第 VI-2 表に示した。測定値は back ground, dead time, 原子番号効果 (POOLE-THOMAS 法) および吸収 (PHILBERT 法) の各補正を行った。また、Cu, Fe, S に対しては組成既知の黄銅鉱を、その他の元素に対してはそれぞれの純金属を標準物質とした。得られた結果は Co_2CuS_4 の化学式に非常に近い値となった。この式の Cu の一部をほぼ等量の Ni と Fe が置き換えている。

このコバルト鉱物は非常に微粒で見いだされたために分離することができず、X線による鉱物同定を行うことができなかったが、上述のような産状、光学的特性および化学組成から、カロライトであると結論して差しつかえないと考えられる。



第 VI-49 図 “白滝 3012” のカロライトの産状
Sketch showing the occurrence of carrollite and indicating EPMA scanning lines.

第 VI-2 表 カロライトの分析値
Analyses of carrollite.

Number	Locality	Co	Cu	Weight % Ni	Fe	S	Total	Co/Cu+ Ni+Fe	M:S
1		38.06	20.53	—	—	41.41	100.00	2.0	3.0:4
2	Carroll Co.	42.42	15.13	trace	0.28	41.34	99.17	2.9	3.0:4
3	Katanga	37.50	19.60	trace	—	39.40	96.50	2.1	3.1:4
4	Azegour	42.5	12	3	0.4	41.5	99.4	2.9	3.0:4
5	Chibuluma	37	20	0.2	0.65	41.5	99.35	1.9	3.0:4
6	Borras	36.5	16.4	2.1	—	40.75	95.75	2.1	2.9:4
7	Sazare	38.1	20.2	0.9	0.2	42.0	101.3	1.9	3.0:4
8	Shirataki	39.9	15.8	1.4	1.1	42.7	100.9	2.3	2.9:4

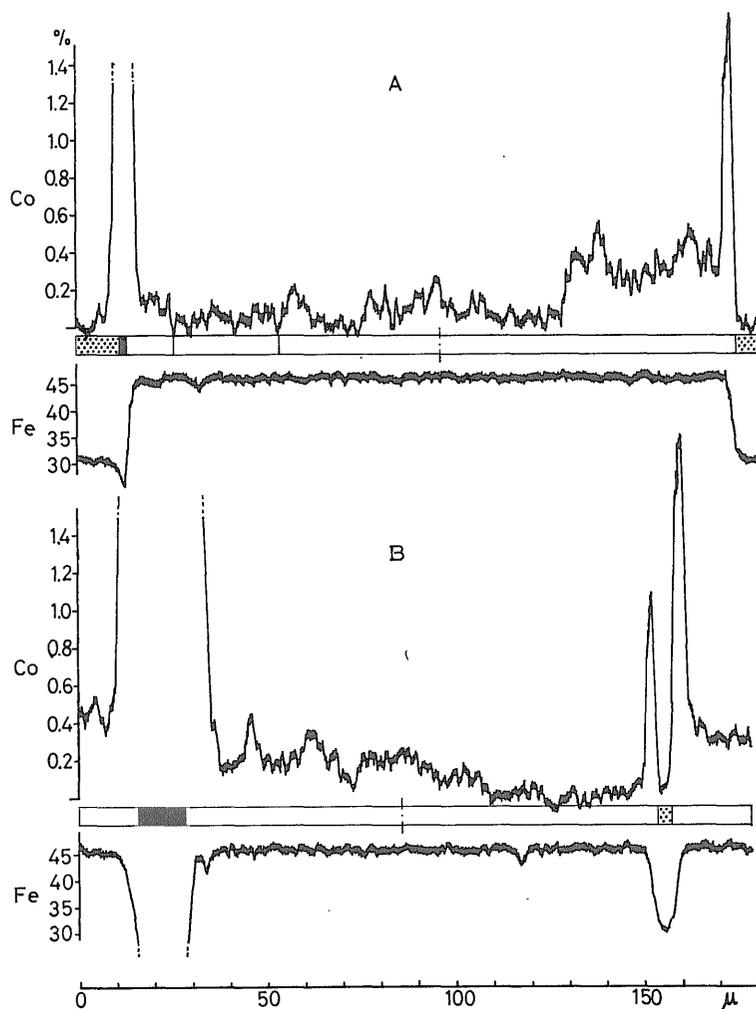
1. Co_2CuS_4 . 2. SHANNON, E. V. (1926). 3. de JONG, W. F. and HOOG, A. (1927). 4. PERMINGEAT, F. and WEINRYB, E. (1960). 5. DARNLEY, A. G. and KILLINGWORTH, P. J. (1962). 6. VOKES, F. M. (1967). 7. TATSUMI, T., NAKAYAMA, F. and URABE, T. (in preparation). 8. The present study $\text{Co}_{2.00}(\text{Cu}_{0.75}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.06}\text{Co}_{0.08})\text{S}_4$.

第 VI-50 図には第 VI-49 図に示してある測線に沿った EPMA 線分析結果図であるが、黄鉄鉱粒子の周縁の非常に狭い範囲に Co の濃集帯があることは明らかである。しかも黄鉄鉱粒子の内部は比較的均一な Co 分布を示している。このような Co の分布パターンは強い変成作用を受けて完全に再結晶した黄鉄鉱に特有のものである。

Co は Ni と違って、含銅硫化鉄鉱床の鉱石を構成している鉱物の中では、黄鉄鉱に選択的に取り込まれ、他の鉱物にはごくわずかしかな含まれない。これは前章において考察したように主として結晶化学的理由によるものである。もし、Co を含む鉱液が、黄鉄鉱-黄銅鉱の組み合わせではなく、磁硫鉄鉱-黄銅鉱となるような物理

化学的条件で硫化物を沈殿させたとすると、Co は黄銅鉱にも磁硫鉄鉱にもあまり入り得ないから、単独鉱物を形成するであろうと考えられる。下川鉱床のコバルトペントランダイトやコバルトマッキナワイトは黄鉄鉱に乏しく磁硫鉄鉱が優勢な鉱石に見いだされており、上記の理由による初生のコバルト鉱物である。

また、Co を含む黄鉄鉱が熱的またはその他の作用で磁硫鉄鉱や磁鉄鉱などに変化する場合も、Co の安住する鉱物がなくなるので、コバルトの単独鉱物が形成されることが考えられる。別子鉱床の下部は熱変質を受けて黄鉄鉱が消失し、磁硫鉄鉱-黄銅鉱の鉱石となっており、そこに見いだされた輝コバルト鉱はこのようにして生じた二次鉱物であると解釈される。佐々連鉱床のカロライト



第 VI-50 図 “白滝 3012” のカロライト産出部の EPMA 線分析結果図
EPMA line profiles along the lines corresponding to those in Fig. VI-49.

も黄銅鉱-斑銅鉱中に比較的大きな結晶で見いだされており(立見ほか, 1973), 上記の輝コバルト鉱の場合とは異なるが, 始めは黄鉄鉱に広く少量含まれていた Co が集合して生じた変成鉱物であると考えられている。

白滝鉱床のカロライトはこれらの産状とは異なるが, 変成作用によって二次的に生成した鉱物であることに変わりはない。なぜなら, 前節で観測されたように, 動力変成作用の強化に従って黄鉄鉱中の Co は黄鉄鉱粒子の周縁部に移動し, 遂には粒子外へ押し出され, 黄銅鉱と反応してこのコバルト鉱物を形成することになったと考えられるからである。このコバルト鉱物の存在がわが国の含銅硫化鉄鉱床では高変成度の鉱石に限定されていること, および, この鉱物の粒度はいずれも直径 0.02 mm 以下で散在しており, しかもごくまれにしか見いだされないことは上記の成因を裏づけている。

VI. 4 EPMA 測定結果に対する考察

EPMA による測定結果を通覧すると, 土倉鉱床や大久喜鉱床のような非変成および低変成度の含銅硫化鉄鉱床では, 黄鉄鉱中の Co の分布は非常に不均質かつ不規則である。柵原鉱床や新宮鉱床におけるように, 黄鉄鉱粒子間の境界に近い位置に点滴状に高濃度で局在する場合もある。

SPRINGER et al. (1964) は熱水法で FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 系の合成実験を行い, またこの系の固溶体についての理論的考察を試みている。その結果, 彼らはこれらの3つの硫化物間で完全な固溶体関係を作ることとは可能だとし, 天然の黄鉄=ニッケル鉄 (Fe , Co , Ni), S_2 の累帯構造はこれら3つの硫化物の溶解度の差から説明できると結論した。その結論によれば, CoS_2 は FeS_2 より早期に晶出し, したがって, Co は黄鉄鉱の中央部に濃縮することになる。このような Co の分布は土倉鉱床の斑晶状の黄鉄鉱や下川鉱床の黄鉄鉱に認められる。しかし, コロホルム組織を残しているような低変成黄鉄鉱や細粒の黄鉄鉱の場合はかなり不規則な Co 分布をしており, SPRINGER らの結論とは一致しない。低変成含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱が一般にきわめて細粒で, Co が不規則に分布していることは, この種の鉱床の硫化物の沈殿が非平衡条件下で急速に進行し, CoS_2 と FeS_2 の溶解度にわずかな差異があるにもかかわらず, Co と Fe の硫化物がほとんど同時に沈殿したことによると考えられる。

一方, 変成度が増して再結晶黄鉄鉱の量が増加してくると, 天竜川流域の鉱床に見受けられるように, 単一粒子内での Co の分布が均一化する傾向を認めることができる。この現象は冶金の分野でしばしば観察される焼鈍

しの際の組成の均質化の現象と対比できる。この過程はおそらく化学ポテンシャルの差による Co の固体拡散を意味しているのであろう。この Co の固体拡散は隣接する黄鉄鉱粒子の間では行われないうで, エッチングによって現れる粒子間境界線の位置と Co 濃度の急変する位置とが一致することが普通に認められる。

さらに再結晶化が進んで, 黄鉄鉱が完全に再結晶している場合は, 佐々連鉱床や飯盛鉱床におけるように, 黄鉄鉱粒子の周縁部に Co が濃集するようになる。このような Co の移動は再び Co の分布を不均一化させることになるので, 先の化学ポテンシャルの差による固体拡散では説明できない。おそらく高压下の再結晶過程で結晶の純化作用が起り, 主成分元素による微量元素の追い出しが主な原因として考えられる。

鉱物の再結晶の機構は本質的にはまだよく解明されていない。都城 (1965) によれば, 再結晶作用を起す原因として次の3つをあげることができる。1) 結晶の内部歪みを解消するため, 2) 結晶粒の境界自由エネルギーを低下させるため, 3) 温度・圧力などの外的条件の変化によって既存の鉱物が不安定となり新しい鉱物を形成させること。

これらの3つの原因のうち, 黄鉄鉱粒子が変成度とともに粗大化することに関しては, 2番目にあげた原因が大きな役割を持つと考えられる。すなわち, 高压下ではその圧力に抵抗して結晶粒の境界面にある自由エネルギーを低下させるために, 結晶粒は近くにある自分と同じ種類の小さな結晶を食って生長し, 境界面の総面積を小さくしようとする。

このような再結晶の機構が考えられるとすれば, 同化されていく鉱物中の異物は徐々に除かれて粒子間の境界面に濃集することになるとと思われる。このような鉱物の再結晶に伴う純化作用は異物である微量元素と主成分元素の実効イオン半径の差や変成度の増加とともに強化され, 除去率は増加し, 主成分元素に伴われて同化され結晶内に取り込まれる量は減少するであろうと考えられる。

冶金の分野でも, このような再結晶による純化作用はしばしば経験される現象である。ただし, 冶金の場合は, 前述の組成均質化の場合も同様であるが, かなり高温領域からの焼鈍しに見られる現象である。それに対して広域変成作用においてはそれほど高温は期待できない。しかしながら, 高压下での加熱であることおよび非常に長い時間が費やされていることを考慮するならば, 冶金学の分野から見てかなりの低温(緑色片岩相で 150°C , 7 kb; 緑簾角閃岩相で 250°C , 9 kb, 第 IV-3 図

参照)であってもこのような現象が起り得ることは充分考えられる。

わが国で最も変成度の高い白滝鉱床の黄鉄鉱はこのような結晶粒子周縁部への Co の濃集を最も明確に示している。しかし、白滝鉱床にも例えば試料 No. 6088 に見られるように、細粒の黄鉄鉱の完全な同化にまでは至らず、まだ黄鉄鉱粒子内に黄鉄鉱の小粒子を内蔵している鉱石も存在している。このような鉱石の黄鉄鉱の場合は内蔵している小粒子の黄鉄鉱の境界面へ向かって大部分の Co が集中することが認められる。このように再結晶黄鉄鉱内に残った最後の黄鉄鉱小粒子に濃集された Co は、その小粒子も同化される段階に至って、ホストの黄鉄鉱粒子内から外部へ通ずるわずかな粒子間境界面または裂隙に沿って一気に吹き出され、その出口で黄銅鉱と反応してカロライトを形成したのではないかと考えられる。白滝鉱床で普通に認められる黄鉄鉱粒子周縁部のうち黄銅鉱と接する部分に Co が濃集する場合は、顕微鏡で認められる程度の大きさのコバルト鉱物を形成させるほどの量には一般にならないので、外見的には黄鉄鉱領域内に踏み止まっているかのようである。

一つの鉱床の中でも鉱石鉱物が広域変成作用によって与えられる温度・圧力の程度は、鉱体内の位置によってかなり異なる場合があることも考えられる。このような場合は、ある変成度の鉱体であっても種々の再結晶度を示す黄鉄鉱が存在し、それに応じて多様な Co の分布パターンが示されることになる。この章で示した各鉱床の鉱石の EPMA による線分析は、その結果の解析の都合上、ある程度適当な粒度をもつ黄鉄鉱を選んで測定された。かなり低変成度に格付けされた鉱床においても、比較的高い変成度の黄鉄鉱と同様な Co 分布パターンを示す場合があるのはそのためであろうと考えられる。

この他、含銅硫化鉄鉱床の鉱石鉱物のうち、黄銅鉱、閃亜鉛鉱、斑銅鉱、脈石鉱物など、黄鉄鉱以外の鉱物には EPMA で Co が全く検出されなかった。このことは鉱液中の大部分の Co が黄鉄鉱とともに沈殿し、黄鉄鉱結晶中に配分されてしまうことを示している。また、柵原鉱床の点滴状の Co 分布の場合に最も典型的に示されているように、黄鉄鉱内で多量(約2%以上)の Co を濃集している部分は、その量に対応した Fe の減少が常に認められる。このことは明らかに黄鉄鉱結晶内で Co が Fe を置き換えて存在していることを示している。

VII. 結 言

主に三波川結晶片岩帯に散在する層状含銅硫化鉄鉱床

床より採取した試料を用いて、黄鉄鉱中の微量元素の特徴および鉱床の変成度と関連する微量元素の変動を追求し、次の諸点が明らかにされた。

1) 層状含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱には、Co, Ni, Mo, Tl, Ag, As, Mn, Cu, Zn, Pb, Ba, Bi, Sb など多数の元素が分光分析法により検出されたが、黄鉄鉱と本質的に関連する元素は Co, Ni, As など小数の元素に限られる。その他の元素は混在する他種鉱物に含まれている元素である。

2) 本邦の層状含銅硫化鉄鉱床の主要構成鉱物である黄鉄鉱は他のタイプの鉱床の黄鉄鉱に比較して特に Co の含量が高い。このことは本邦の層状含銅硫化鉄鉱床が塩基性岩と成因的に関係していることに起因する。

3) Tl は地域的要因の強い元素で、本研究においては土倉鉱床および柵原鉱床にのみ検出され、三波川帯の鉱床にはほとんど検出されない。

4) 巨視的にみて、三波川帯の層状含銅硫化鉄鉱床の黄鉄鉱の Co および Ni 含量は統計的にきわめて均一である。この均質性は一鉱床または同一層準の鉱床群ではさらに向上する。このことはこれらの鉱床が堆積起源の鉱床であることを示唆している。

5) 一つの鉱床区内で層準を異にする鉱床の間では、硫化鉱物中の微量元素が統計的にわずかずつ異なり、それぞれの特徴を持つことがある。このことは各層準ごとにそれぞれ鉱化作用があり、各鉱床の母岩と同時期に鉱床が形成したことを示唆している。

6) 本邦の層状含銅硫化鉄鉱床は一般に Ni 含量より Co 含量の方が高い。このような性格を持つ黄鉄鉱は一般に熱水起源のものである。したがって、上記 4) および 5) の性格と組み合わせるとこれらの鉱床は海底火山噴気性または海底温泉性堆積鉱床である可能性が最も強い。

7) 柵原鉱床下部鉱体は他の層状含銅硫化鉄鉱床とは地球化学的に若干異質である。すなわち、黄鉄鉱中の Co 濃度は鉱体内で累帯分布しており、その頻度分布図の濃度範囲は非常に広い。これらのことは、少なくともこの鉱床の一部(高 Co 濃度部)は裂隙を充填した部分であることを示唆していると考えられ、もしその他の部分が海底に堆積したものであるとすれば、高 Co 濃度部は鉱液の出口に相当することになる。

8) 変成度の増加に伴って黄鉄鉱の Co の頻度分布はこの種の鉱床の平均濃度付近に収斂する。Ni の変化は小さい。このことは、少なくとも三波川帯の層状含銅硫化鉄鉱床に関しては、鉱床形成時の黄鉄鉱中の Co,

Ni および Co/Ni 比がほとんど同じ頻度分布パターンをもっていたであろうこと、および広域変成作用によって Co の均一化が惹き起されたことを示唆している。

9) EPMA による鉍石試料の線分析の結果、a) 低変成度の鉍石の黄鉄鉍は非常に不均質かつ不規則な Co 分布であること、b) 変成度の増加に伴って単一の黄鉄鉍粒子内では比較的均一な Co 分布となること、c) さらに変成度が強化された鉍石では黄鉄鉍粒子の周縁部に著しい Co の濃集部が存在し、再び不均一な Co 分布となるが、その分布には規則性があること、d) Co の高濃集部は常に Fe の減量が認められること、e) 黄鉄鉍以外の鉍石構成鉍物には Co は全く検出されないこと、などの諸点が明らかにされた。

10) 本邦で最も変成度の高い鉍床の一つである白滝鉍床でコバルト鉍物 (カロライト) の存在が確認された。わが国でのこの鉍物の記載はごく最近の立見などの佐々連鉍床での記載があるのみである。カロライトは強度の変成作用によって黄鉄鉍粒子の周縁部へ吐き出された Co と黄鉄鉍粒子の間隙を埋めている黄銅鉍とが反応して生じた変成鉍物であると解される。

以上の本研究によって判明した諸事実から、本邦の層状含銅硫化鉄鉍床の黄鉄鉍中の微量元素、とくに Co の広域変成作用に伴う挙動は次のように結論される。

層状含銅硫化鉄鉍床は塩基性の火成活動に由来する海底火山性噴気または温泉によって海底に堆積した鉍床と考えられ、鉍液中の Co は細粒の黄鉄鉍と同時に沈殿し、黄鉄鉍中に不均一に保持された。鉍床形成後の激しい広域変成作用によって黄鉄鉍は周囲の黄鉄鉍を食って成長し、しだいに粗大結晶化した。この過程における黄鉄鉍中の Co は、ある途中の段階まではその化学ポテンシャルの勾配にしたがって黄鉄鉍粒子内で均一化する方向に固体拡散するが、黄鉄鉍の再結晶度が進むにつれて、黄鉄鉍粒子の周縁部、とくに黄鉄鉍粒子間の境界部に濃集するようになる。再結晶黄鉄鉍内に包有される黄鉄鉍小粒子群があると、その付近はこのような粒子間境界の密集部となるので Co の高濃集部を形成する。さらにその黄鉄鉍小粒子も同化されるほど再結晶が進行する段階で、その付近へ集中移動し高濃度となった Co は一気に再結晶黄鉄鉍外へ吐き出され、そこに黄銅鉍が存在する場合は、黄銅鉍と反応してカロライトを形成する。もし、その際反応すべき物質と遭遇しなかった場合は輝コバルト鉍や硫コバルト鉍を形成することになるであろう。なお、再結晶黄鉄鉍中にもある許容量 (0.2-0.4% Co と推定される) の Co が含有され、均質に分布する。

文 献

- AHRENS, L. H. (1952) The use of ionization potentials, Part 1. Ionic radii of the elements. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 2, p. 155-169.
- (1954) The lognormal distribution of the elements. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 5, p. 49-73.
- 秋元 宏 (1966) 紀州三波川帯の点紋帯とその周辺部の構造地質学的考察. *地球科学*, vol. 83, p. 1-7.
- AMSTUTZ, G. C. (1969) Remobilization-facts and fancy, in ZUFFARDI, P., ed., *Remobilization of ores and minerals*, Cagliari Univ., Italy, p. 7-17.
- 安藤 厚 (1964) 硫化金属鉍床に伴なうゲルマニウムの地球化学的研究. *地調報告*, no. 208, 72 p.
- 新井琴次郎 (1911-14) 別子鉍床. *日鉍誌*, vol. 27, p. 416-426, 518-533, vol. 28, p. 839-848, 921-942, 1021-1034, vol. 29, p. 11-30, 89-103, 418-431, 709-732, 815-825, 899-907, 1089-1110, vol. 30, p. 377-393, 470-495.
- AUGER, P. E. (1941) Zoning and district variations of the minor elements in pyrite of Canadian gold deposits. *Econ. Geol.*, vol. 36, p. 401-423.
- 番場猛夫・酒匂純俊・沢 俊明 (1970) 下川鉍山地域の含銅硫化鉄鉍床. *北海道地下資源調査資料*, no. 119, p. 1-19.
- BANNO, S (1964) Petrologic studies on Sanbagawa crystalline schists in the Bessi-Ino district, central Sikoku, Japan. *Jour. Fac. Sci. Univ., Tokyo*, Sec. II, vol. 15, p. 203-319.
- BARTHOLOMÉ, P., KATEKESHA, F. and RUIZ, J. L. (1971) Cobalt zoning in microscopic pyrite from Kamoto, Republic of the Congo (Kinshasa). *Miner. Deposita*, vol. 6, p. 167-176.
- BARTON, P. B. Jr. and TOULMIN, P. III. (1966) Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.*, vol. 61,

- p. 815-849.
- BERG, G. (1933) Lagerstättenkundliche Untersuchungen am Rammelsberg bei Goslar. *Berg-, Hütten-, u. Salinenwesen*, 81B, p. 413-481.
- BJØRLYKKE, H. (1945) The cobalt content of pyrite from Norwegian nickel ores. *Norsk. Geol. Tidsskr.*, vol. 25, p. 11-15.
- and JARP, S. (1950) On the content of cobalt in some Norwegian sulfide deposits. *Norsk. Geol. Tidsskr.*, vol. 28, p. 151-156.
- BORNHARDT, W. (1939) Die Entstehung des Rammelsberger Erzvorkommens. *Arch. Lagerstätten Forschg.*, vol. 68, p. 7-61.
- (1948) Zur Entstehung des Rammelsberg Erzvorkommens. *N. Arch. Landes u. Volkskunde Niedersachsens*, no. 5.
- BOYLE, R. W. (1965) Origin of the Bathurst-Newcastle sulphide deposits, New Brunswick. *Econ. Geol.*, vol. 60, p. 1529-1532.
- BURNS, R. G. (1970) *Mineralogical Application of crystal field theory*. 224 p., Cambridge Univ. Press.
- CAMBEL, B. and JARKOVSKY, J. (1965) *Die Geochemie des Pyrits und ihre Verwertung beim Studium der Genese der Lagerstätten*. Carpat-Balkan Geol. Assoc. VII Congress, Sofia.
- and ————— (1967) *Geochemie der Pyrit einiger Lagerstätten der Tschechoslowakia*. VSAV. Bratislava.
- and ————— (1969) Rare elements in pyrite deposits of the western Carpathians in connection with genetic problems of mineralization, in KHITAROV, N. I., ed., *Problems of Geochemistry*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, p. 266-284.
- CARR, M. H. and TUREKIAN, K. K. (1961) The geochemistry of cobalt. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 23, p. 9-60.
- CARSTENS, C. W. (1941 a) Zur Geochemie einiger norwegischen Kiesvorkommen. *Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh.* B. XIV, no. 10.
- (1941 b) Über sedimentäre Schwefelkies Vorkommen. *Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh.*, vol. 14.
- (1942) Ein neuer Beitrag zur geochemischen Charakteristik norwegischer Schwefelkieserze. *Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh.*, vol. 15.
- (1943) Über den Co-Ni-Gehalt norwegischer Schwefelkiesvorkommen. *Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh.*, vol. 15, p. 165-168.
- (1945) Kupferkieskrystalle von norwegischen Schwefelkiesvorkommen. *Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh.*, vol. 18, p. 61-63.
- CRAIG, J. R. (1967) Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. *Mineral. Deposita*, vol. 1, p. 278-306.
- DARNLEY, A. G. and KILLINGWORTH, P. J. (1962) Identification of carrollite from Chibuluma by X-ray scanning microanalyser. *Trans. Inst. Mining Met.*, vol. 72, p. 165-168.
- DAVIDSON, C. F. (1962) On the cobalt-nickel ratio in ore deposits. *Mining Mag.*, vol. 106, p. 78-85.
- DECHOW, B. (1960) Geology, sulphur isotopes and the origin of the Heath Steele ore deposit, Newcastle, N. B., Canada. *Econ. Geol.*, vol. 55, p. 539-556.
- DEGENS, E. T. and ROSS, D. A. (Eds.) (1969) *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*. 600 p., Springer-Verlag New York Inc.
- DEMIRSOY, S. (1969) Untersuchungen über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die spektralen Reflexionsfunktionen und Mikroeindruckhärten im System FeS₂-NiS₂-CoS₂ an Zonen eines natürlichen Bravoit-Kristalls. *N. Jb. Miner. Mh.*, p. 323-333.
- 土井正民 (1959 a) 佐々連鉱山付近の地質と佐々連鉱床群について. *鉱山地質*, vol. 9, p. 137-149.
- (1959 b) 別子および佐々連鉱山の地質構造と鉱床の層準およびそれに伴う探鉱. *日鉱誌*, vol. 75, p. 723-725.

- 土井正民 (1961) 別子付近の三波川変成帯とこれに伴なう含銅硫化鉄鉱床 (I). その研究の史的変遷と現況について. 鉱山地質, vol. 11, p. 610-620.
- (1962 a) 別子付近の三波川変成帯とこれに伴なう含銅硫化鉄鉱床 (II). その概要と別子鉱床群について. 鉱山地質, vol. 12, p. 1-15.
- (1962 b) 別子付近の三波川変成帯とこれに伴なう含銅硫化鉄鉱床 (III). その鉱石ならびに鉱床の成因について. 鉱山地質, vol. 12, p. 63-83.
- (1964) 5 万分の 1 地質図幅「三島」および同説明書. 地質調査所.
- ENGEL, A. E. and ENGEL, C. G. (1960) Migration of elements during metamorphism in the Northwest Adirondack mountains, New York. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 400b, p. 465-470.
- ERDMANNSDÖRFFER, O. H. (1912) *Gutachten über geologische und petrographische Untersuchungen am Rammelsberg*. Manuskript.
- FAIRBRIDGE, R. W. (Ed.) (1972) *The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. 1321 p., Van Nostrand Reinhold Co., New York.
- FLEISCHER, M. (1955) Minor elements in some sulfide minerals. *Econ. Geol.* Fifteenth Anniv. vol., p. 970-1024.
- FRANZ, E. D. (1971) Das System Pyrit(FeS_2)-Ferroselit(FeSe_2) im Temperaturbereich 200-800°C in bezug auf seine Bedeutung als geologisches Thermometer. *Neu. Jahrb. Miner., Monatshefte*, vol. 9, p. 436-440.
- FREBOLD, G. (1927) Über die Bildung der Alaunschiefer und Bildung der Kieslagerstätten Meggen und Rammelsberg. *Abh. Prakt. Geol. u. Bergwirtschaftslehre*, no. 13, 129 p.
- FRUEH, A. J. Jr. (1954) The use of zone theory in problems of sulphide mineralogy. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 6, p. 79-89.
- GAVELIN, S. and GABIELSON, 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*. 730 p., Oxford Univ. Press, London.
- HABERLANDT, H. and SCHROLL, E. (1954) Über den Wert oder Unwert der Spurenelement-Analyse für die Lagerstättenforschung, Minerogenese, und Petrogenese. *Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.*, vol. 5, p. 110-122.
- HANUS, D. and MUSHI, J. (1971) Cattierit-Vaesit-Mischkristalle, eine röntgenographische Bestimmung der Reihe CoS_2 - NiS_2 . *Neu. Jahrb. Miner., Monatshefte*, vol. 8, p. 379-382.
- HARALDSEN, H. (1947) Interatomic distances and chemical bonds in compounds with pyrite and marcasite structure. *Norsk. Vid.-Akad. Mat.-Natur. Kl. Avh.*, vol. 4.
- 島中武文 (1965) 滋賀県土倉鉱山の鉱床と構造規制. 地質雑, vol. 71, p. 458-468.
- HAWLEY, J. E. (1952) Spectrographic studies of pyrite in some eastern Canadian gold mines. *Econ. Geol.*, vol. 47, p. 260-304.
- and NICHOL, I. (1961) Trace elements in pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite of different ores. *Econ. Geol.*, vol. 56, p. 467-487.
- HAYASE, K. and MARIKO, T. (1961) On the thermal metamorphism of the ore body of the Yanahara mine. *J. Geol. Soc. Japan*, vol. 67, p. 1-13.
- 林 宏 (1958-59) 本邦産岩石中の Ni, Co の地球化学 (1)-(7). 名工試報告, vol. 7, p. 948-958, vol. 8, p. 54-60, 222-227, 434-439, 533-535, 580-583, 743-746.
- HEGEMANN, F. (1943) Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit. *Zeitschr. angew. Miner.*, vol. 4, p. 122-239.
- (1950) Über sedimentäre Lagerstätten mit submarine vulkanischen Stoffzufuhr. *Fortschr., Min.*, vol. 27, p. 54-55.
- 秀 敬 (1954) 高知県白滝鉱山付近の地質構造. 広大地研報, vol. 4, p. 47-83.

- 東元定雄 (1958) 柵原鉱山にみられる黄鉄鉱を切る磁鉄鉱脈について. 鉱山地質, vol. 8, p. 84-87.
- (1962) 岡山県柵原鉱山の磁鉄鉱と磁硫鉄鉱. 地質雑, vol. 68, p. 603-608.
- HOEHNE, K. (1934) Quantitativ chemische und erzmikroskopische Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn, und Wismut in vorwiegend schlesischen Bleiglanzen. *Chem. Erde*, vol. 9, p. 209-268.
- (1952) Die Verbreitung des Arsens auf den Erzlagerstätten des schlesischen Gebirges und sein Vorkommen in schlesischen Pyriten. *Neu. Jahrb. Miner., Monatshefte*, 1952, p. 4-13.
- 堀越 毅 (1958) 二・三の含銅硫化鉄鉱床における重晶石と硬石膏の産状. 鉱山地質, vol. 8, p. 328-334.
- (1959) 大久喜, 根太山両鉱山のコロフォルム黄鉄鉱. 鉱山地質, vol. 9, 82-94.
- 堀越義一 (1938) 静岡県久根鉱山付近の地質および鉱床. 地質雑, vol. 45, p. 857-872.
- (1940) 別子型鉱床の形態的研究. 学振第2小委報告, 1.
- ・片野豊夫 (1940) 静岡県峯の沢鉱山付近の地質鉱床概報. 地質雑, vol. 47, p. 91-102.
- 池田周作・窪田康宏・永松武彦 (1971) 下川鉱山の探査について. 鉱山地質, vol. 21, p. 104-118.
- 今井秀喜 (1950) 大久喜鉱山の地質および鉱床. 地質鉱床と物理探鉱 (下), p. 73-87.
- (1958) 本邦における 1, 2 の層状含銅硫化鉄鉱床に見られる鞍状鉱体. 日鉱誌, vol. 74, p. 70-74.
- (1959) 西南日本外帯における層状含銅硫化鉄鉱床とマンガン鉄鉱床の成因およびそれに関連する一, 二の問題. 鉱山地質, vol. 9, p. 1-18.
- IMAI, H. (1960) Geology of the Okuki mine and other related cupriferous pyrite deposits in southwestern Japan. *Neu. Jahrb. Miner. Abhandl.*, vol. 94, p. 353-389.
- 石尾 元・窪田康宏 (1969) 下川鉱山の地質および鉱床, とくに中の沢地域について. 鉱山地質, vol. 19, p. 160-169.
- 磯見 博 (1955) 福井県日野川上流地域の石炭紀層および二疊紀層の紡錘虫化石. 地調月報, vol. 6, p. 19-22.
- ITOH, S. (1971 a) Chemical composition of country rocks and minor elements in sulfide minerals from bedded cupriferous pyrite deposits of Tenryu River Basin. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 22, p. 117-132.
- 伊藤司郎 (1971 b) 高知県白滝鉱山の硫化鉱物中の微量元素. 地調月報, vol. 7, p. 367-384.
- ITOH, S. (1973) Distribution of cobalt in pyrites from some cupriferous pyrite deposits, with special reference to its relationship to metamorphic grade. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 24, p. 285-310.
- 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, とくにコバルト, ニッケルについて. 鉱山地質, vol. 17, p. 251-260.
- ・佐藤壮郎 (1969) 黒鉱の微量成分元素について. 岩鉱・鉱地・鉱物・連合学会シンポジウム講演要旨集, p. 89-93.
- ・遠藤祐二 (1972) 白滝鉱床で見いだされたコバルト鉱物. 岩鉱・鉱地・鉱物・連合学会講演要旨集, p. 21.
- ITOH, S., ENDO, Y., SATO, T. and SHIMAZAKI, Y. (1973) Carrollite from the Shirataki mine, Kochi Prefecture, Japan. *Mineral. Jour.*, vol. 7, p. 282-288.
- 伊藤昌介 (1954) 大久喜鉱山の地質構造と鉱床. 鉱山地質, vol. 4, p. 158-163.
- 岩橋 勉 (1962) 紀ノ川南部の点紋結晶片岩帯の地質構造 (予報). 和歌山大学芸紀要, 自然科学, vol. 12, p. 53-60.
- 岩崎正夫 (1969) 三波川帯と秩父帯との境界にある変成岩類——いわゆる“みかぶ帯”の岩石——. 地質学論集, vol. 4, p. 41-50.
- JUVE, G. (1967) Zinc and lead deposits in the Håfjell syncline, Ofoten, northern Norway. *Norges Geol. Undersøkelse*, vol. 244, 54 p.
- KAGAYA, B. (1962) Thallium in Japanese ores and its significance in metallogenesis. *J. Mining Coll. Akita Univ. (A)*, vol. 2, p. 60-88.

- KAJIWARA, Y. (1971) Sulfur isotope study of the Kuroko-ores of the Shakanai no. 1 deposits, Akita Prefecture, Japan. *Geochem. Jour.*, vol. 4, p. 157-181.
- and DATE, J. (1971) Sulfur isotope study of Kuroko-type and Kieslager-type strata-bound massive sulfide deposits in Japan. *Geochem. Jour.*, vol. 5, p. 133-150.
- 神山貞二 (1959) 久根鉱山の鉱床分布と探査. 日鉱誌, vol. 75, p. 715-718.
- ・小島丈児 (1964) 和歌山県飯盛周辺地帯の地質と鉱床の位置. 飯盛周辺地帯の地質鉱床に関する広域的総合的研究 I. 鉱山地質, vol. 14, p. 336-349.
- KANEHIRA, K. (1967) Sanbagawa crystalline schists in the Iimori district, Kii Peninsula. *Jap. Jour. Geol. Geogr.*, vol. 38, p. 101-115.
- (1970 b) Conformable copper-pyrite deposits in the Iimori Mining District, in TATSUMI, T., ed., *Volcanism and ore genesis*, Univ. Tokyo Press, Tokyo, p. 93-104.
- and TATSUMI, T. (1970 a) Bedded cupriferous iron sulfide deposits in Japan, a review, in TATSUMI, T., ed., *Volcanism and ore genesis*, Univ. Tokyo Press, Tokyo, p. 51-76.
- 加瀬克雄 (1971) 別子鉱床の鉱物組み合わせとコバルトの分布. 地学関連5学会・連合学会講演要旨集, p. 177.
- KASE, K. (1972) Metamorphism and mineral assemblages of ores from cupriferous iron sulfide deposit of the Besshi mine, Central Shikoku, Japan. *Jour. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, Sec. II, vol. 18, p. 301-323.
- 加藤 昭・佐藤憲隆 (1963) 北海道下川鉱山産鉱石の反射顕微鏡的研究——とくに cobalt の根源について (要旨). 鉱山地質, vol. 13, p. 30.
- 加藤武夫 (1937) 新編鉱床地質学. 756 p., 富山房, 東京.
- (1938) 変成岩中に胚胎する硫化鉄鉱床の成因について. 日本学術協報, vol. 13, p. 357-358.
- 菊地 豊・高橋 忍・福田博之 (1967) 佐々連鉱山における構造上の二・三の問題. 鉱山地質, vol. 17, p. 129-138.
- KILBURN, L. C. (1960) Nickel, cobalt, copper, zinc, lead and sulfur contents of some North American base-metal sulfide ores. *Econ. Geol.*, vol. 55, p. 115-137.
- KLEMM, D. D. (1962) Untersuchungen über die Mischkristallbildung im Dreieckdiagramm $FeS_2-CoS_2-NiS_2$ und ihre Beziehungen zum Aufbau der natürlichen, "Bravoite". *Neu. Jahrb. Miner., Monatshefte*, 1962, p. 76-91.
- (1965) Synthesen und Analysen in den Dreiecksdiagrammen $FeAsS-CoAsS-NiAsS$ und $FeS_2-CoS_2-NiS_2$. *Neu. Jahrb. Miner. Abhandl.*, vol. 103, p. 205-255.
- 小島丈児・秀 敬・吉野言世 (1956) 四国三波川帯におけるキースラーガーの層序学的位置. 地質雑, vol. 62, p. 30-45.
- KONISHI, K. (1952) Permian microfossils in the Dodo conglomerate of the Yasuba type. *Trans. Proc. Paleont. Soc. Japan*, N. S. 5.
- KRAUME, E. (1951) Neue Erkenntnisse über das Rammelsberger Erzlager. *Z. Erz. Metall.*, vol. 4, p. 45-55.
- (1954) Ergebnisse der reflectionsseismischen Untersuchungen am Rammelsberg und in seiner Umgebung. *Z. Erz. Metall.*, vol. 7, p. 277-280.
- 久原幹雄 (1914) 祖谷及別子鉱床の成因について. 地質雑, vol. 21, p. 240-253, 325-344.
- KULLERUD, G. (1953) The FeS-ZnS system, a geological thermometer. *Norsk. Geol. Tidsskr.*, vol. 32, p. 61-147.
- (1962) The Fe-Ni-S system; Bravoite stability relations. *Carnegie Inst. Wash. Annual. Rept. Dir. Geophys. Lab.*, 1961-62, p. 149.
- (1967) The Fe-Mo-S system. *C. I. W. Year Book*, vol. 65, p. 337-342.
- LAWRENCE, L. J. (1967) Sulphide neomagmas and highly metamorphosed sulphide deposits. *Miner. Deposita*, vol. 2, p. 5-10.
- LINDGREN, W. and IRVING, J. D. (1911) The origin of the Rammelsberg ore deposit.

- Econ. Geol.*, vol. 6, p. 303-313.
- LOFTUS-HILLS, G. and SOLOMON, M. (1967) Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis. *Miner. Deposita*, vol. 2, p. 228.
- 牧大二郎・河辺重昭・大串 融 (1961) 柵原鉍床の地質構造とその成因の見解. 鉍山地質, vol. 11, p. 146-150.
- MALAKHOV, A. A. (1969) Bismuth and antimony in galenas as indicators of some conditions of ore formation. *Geoch. Inter.*, vol. 5, p. 1055-1068.
- 松石秀之 (1960) 大久喜鉍山の層状含銅硫化鉄鉍床における微量元素の分布について. 九州鉍山学会誌, vol. 28, p. 587-598.
- (1961) 徳島県高越鉍山の含銅硫化鉄鉍床中の微量元素の分布について. 九州鉍山学会誌, vol. 29, p. 509-530.
- MCALLISTER, A. L. (1960) Massive sulphide deposition in New Brunswick. *Can. Inst. Min. Bull.*, vol. 53, p. 88-98.
- MCDONALD, J. A. (1970) Some effects of deformation on sulfide-rich layers in lead-zinc ore bodies, Mt. Isa, Queensland. *Econ. Geol.*, vol. 65, p. 273-298.
- MCKINSTRY, H. E. and MIKKOLA, A. K. (1954) The Elizabeth copper mine, Vermont. *Econ. Geol.*, vol. 49, p. 1-30.
- MICHALEK, Z. (1962) Geochemical investigation of iron sulfide minerals. *Polska Akad. Nauk, Geol. Trans.* no. 6, p. 3-100.
- MILLER, A. R., DENSMORE, C. D., DEGENS, E. T., HATHAWAY, J. C., MANHEIM, F. T., MCFARLIN, P. F., POCKLINGTON, R. and JOKELA, A. (1966) Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 30, p. 341-359.
- 港 種雄 (1960) 硫化物鉍床に伴なう微量成分の配分挙動 (II). 水曜会誌, vol. 14, p. 345-350.
- MINGUZZI, C. (1947) Dosatura spettrografica dell'oro in piriti italiane. *Soc. Toscana Sci. Nat. Atti., Mem.*, vol. 54, p. 210-243.
- and TALLURI, A. (1951) Indagini e considerazioni sulla presenza e sulla distribuzione dei costituenti minori nelle piriti. *Soc. Toscana Sci. Nat. Atti., Mem.*, vol. 58, p. 3-34.
- MITCHELL, R. H. (1968) A semiquantitative study of trace elements in pyrite by spark source mass spectrography. *Norsk. Geol. Tidsskr.*, vol. 48, p. 65-80.
- 光野千春 (1953) 愛媛県新宮鉍床周辺の地質および鉍床について. 地質雑, vol. 59, p. 363-371.
- 三宅輝海 (1961) キースラーガーの沈殿説論争, とくに下川鉍床の成因について. 鉍山地質, vol. 11, p. 127-131.
- (1965) 下川鉍床の鉍石組織. 鉍山地質, vol. 15, p. 120-129.
- 都城秋穂 (1965) 変成岩と変成帯. 458 p., 岩波書店.
- MOH, G. H. and KULLERUD, G. (1964) The Cu-Ni-S system. *C. I. W. Year Book*, vol. 63, p. 209-211.
- 向山 広・井沢英二・宮崎憲治 (1970) 熱変成鉍床における Cu-Fe-S 系鉍物. 岩鉍シンポジウム要旨集, p. 53-61.
- 牟田邦彦 (1957) 三ヶ所型含銅硫化鉄鉍鉍床に伴なう輝緑岩とその成因について, 地球化学的研究 (I). 鉍山地質, vol. 7, p. 254-264.
- ・桂 敬 (1958) 三ヶ所型キースラーガーの地球化学的研究 (II), 特に微量成分について. 鉍山地質, vol. 8, p. 153-162.
- 中島謙造 (1893) 南日本の外面地帯に賦存する硫化鉍層. 地質要報, 1号, p. 1-101.
- 中村忠晴・鞠子 正 (1967) 下川鉍山産コバルト鉍物について. 早大学術研究〈自然科学〉, vol. 16, p. 39-48.
- NAKAYAMA, I. (1954) The relation of the lineation to the geological structure in the Sanbagawa metamorphic zone of the Tenryu River Basin. *Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto*, Ser. B, vol. 21, p. 273-286.
- NATALE, P. (1969) Recrystallization and remobilization in some stratiform pyrite deposits of the Western Alps, in Zuffardi, P., ed., *Remobilization of ores and minerals*, Cagliari Univ., Italy, p. 129-148.

- NEUHAUS, A. (1942) Über die Arsenführung der dichten Schwefelkiese (Melnikowit-Pyrite, Gelpyrite) von Wiesloch, Baden, und Deutsch-Bleischarley, Oberschlesien. *Metall. u. Erz*, vol. 39, p. 157-189.
- NICKEL, E. H. (1954) The distribution of iron, manganese, nickel, and cobalt between co-existing pyrite and biotite in wallrock alteration. *Amer. Miner.*, vol. 39, p. 494-503.
- 西尾銈次郎 (1910) 結晶片岩に存在する含銅硫化鉄鉱の成層状態について. *日鉱誌*, vol. 26, p. 211-227.
- HISHIO, S. (1940) Study of the cupriforous pyrites ores from the Bessi Mine. *Jour. Fac. Eng. Tokyo Univ.*, vol. 14, (1).
- 西山 孝・港 種雄 (1971) 硫化鉄物中の微量成分 (I), 釈迦内鉄山産の黄鉄鉱と黄銅鉱. *鉱山地質*, vol. 21, p. 418-423.
- (1973) 硫化鉄物中の微量成分 (II), 釈迦内鉄山産閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 黄鉄鉱, 黄銅鉱および四面銅鉱について. *鉱山地質*, vol. 23, p. 205-211.
- NOCKOLDS, S. R. and ALLEN, R. (1953-56) The geochemistry of some igneous rock series, 1-3. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 4, p. 105-142, vol. 5, p. 245-285, vol. 9, p. 34-77.
- ÖDMAN, O. H. (1941) Geology and ores of the Boliden deposits, Sweden. *Sver. Geol. Unders.*, Ser. C, no. 438, Arsbok 35, p. 1-190.
- OFTEDAL, I. (1940) Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralein norwegischer zinkblende—führender Vorkommen. *Norsk. Videnskap. Akad., Skrifter, Math.-Nat. Wiss., Kl.*, no. 8, 103 p.
- (1942) Om bestingelsane for oktaedrisk delbarheit hos vismutrik blyglans. *Norsk Geol. Tidsskr.*, vol. 22, p. 61-68.
- 大島敬義 (1958) 柵原鉄山の地質鉄床とその構造規制について. *鉱山地質*, vol. 8, p. 135-152.
- OSHIMA, K. (1964) Geology and ore deposits of the Yanahara mine, western Japan, with reference to structural control of ore deposition. *Jap. Jour. Geol. Geogr.*, vol. 35, p. 81-100.
- 小沢儀明 (1926) 四国の結晶片岩系の層位と構造. *地質雑*, vol. 33, p. 297-304, 309-347.
- PERMINGEAT, F. and WEINRYB, E. (1960) Sur des inclusions cobaltifères dans la chalcopyrite d'Azegour (Maroc). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, vol. 83, p. 65-66.
- RAMDOHR, P. (1953) Mineralbestand, Strukturen und Genesis der Rammelsberger Lagerstätte. *Geol. Jarb.*, vol. 67, p. 367-494.
- RILEY, J. F. (1965) An intermediate member of the binary system FeS_2 (pyrite)- CoS_2 (cattierite). *Am. Miner.*, vol. 50, p. 1083-1086.
- (1968) The cobaltiferous pyrite series. *Am. Miner.*, vol. 53, p. 293-295.
- ROSE, A. W. (1967) Trace elements in sulfide minerals from the Central district, New Mexico and the Bingham district, Utah. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 31, p. 547-585.
- (1970) Origin of trace element distribution patterns in sulfides of the Central and Bingham districts, Western U. S. A. *Mineral. Deposita*, vol. 5, p. 157-163.
- ROST, F. (1939) Spektralanalytische Untersuchungen an Sulfidischen Erzlagerstätten des ostbayerischen Grenzgebirges. Ein Beitrag zur Geochemie von Nickel und Kobalt. *Zeitschr. angew. Mineral.*, vol. 2, p. 1-27.
- RUDASHEVSKIY, N. S. and SIDOROV, A. F. (1971) Zoning in pyrite containing nickel and cobalt. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 201, p. 443-446.
- 佐川栄次郎 (1910) 阿波北部及伊予西部含銅黄鉄鉱鉄床地質調査報文. *地質要報*, vol. 22, no. 1.
- SAKAI, H., OSAKI, S. and TSUKAGISHI, M. (1970) Sulfur and oxygen isotopic geochemistry of sulfate in the black ore deposits of Japan. *Geochem. Jour.*, vol. 4, p. 27-39.
- SASAKI, A. (1970) Seawater sulfate as a possible determinant for sulfur isotopic compositions

- of some stratabound sulfide ores. *Geochem. Jour.*, vol. 4, p. 41-51.
- and KAJIWARA, Y. (1971) Evidence of isotopic exchange between sea water sulfate and syngenetic ores. *Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue*, no. 3, p. 289-294.
- 佐藤壮郎・伊藤司郎 (1969) 小坂鉱山内の岳西鉱床の微量元素。鉱山地質, vol. 19, p. 72.
- 沢 俊明 (1958) 北海道中軸帯の含銅硫化鉄鉱床。鈴木醇教授還暦記念論文集, p. 464-472.
- SCHMIDT, W. E. (1933) Das Rammelsberger Erzlager, seine Tektonik und seine Genesis. *Z. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen*, vol. 81, p. 247-270.
- SCHOUTEN, C. (1946) Synthetic replacements as an aid to ore genetic studies. *Econ. Geol.*, vol. 41, p. 659-667.
- SCHROLL, E. (1951) Spurenelementparagenese (Mikroparagenese) ostalpiner bleiglanze. *Osterr. Akad. Wiss. Anz. Math.-Nat. Wiss., Kl.*, p. 6-12.
- (1955) Über das Vorkommen einiger Spuren metalle in Blei-Zink-Erzen der ostalpinen Metall-provinz. *Tshermaks Mineralog. Petrog. Mitt.*, vol. 5, p. 183-208.
- SEIFERT, H., NICKEL, E. and BRUCKMANN, E. (1952) Studien am "Neue Lager" der Kieslagerstätte von Meggen (Lenne). *Opus. Miner. Geol.*, vol. 1, p. 1-70.
- SHANNON, E. V. (1926) The identity of carrollite with linnaeite. *Am. Jour. Sci.*, vol. 11, p. 489-493.
- 島田 衛・安居院弘輔・秤 信男 (1967) 白滝鉱山産水銀鉱物について。鉱山地質, vol. 17, p. 1-8.
- SMIRNOVA, N. P., NESTERENKO, G. V. and AL'MUKHAMEDOV, A. I. (1968) The mode of occurrence of nickel and cobalt in mafic rocks. *Geokhimiya*, no. 4, p. 411-421.
- SPRINGER, G., SCHACHNER-KORN, D. and LONG, J. V. P. (1964) Metastable solid solution relations in the system $FeS_2-CoS_2-NiS_2$. *Econ. Geol.*, vol. 59, p. 475-491.
- STANTON, R. L. (1959) Mineralogical features and possible mode of emplacement of Brunswick Mining and Smelting ore bodies, Gloucester County. *N. B. Can. Inst. Min. Bull.*, vol. 52, p. 22-27.
- STOIBER, R. E. (1940) Minor elements in sphalerite. *Econ. Geol.*, vol. 35, p. 501-519.
- STAUMANIS, M. E., AMSTUTZ, G. C. and CHAN, S. (1964) Synthesis and X-ray investigations within the system FeS_2-CoS_2 . *Neues Jahr. Mineral. Abhandl.*, vol. 101, p. 127-141.
- 砂川一郎 (1971) 鉱石鉱物の微小組織に関する研究 (I), 微小結晶の形成と集合様式に関する問題点, 特に鉱石組織との関係。鉱山地質, vol. 21, p. 39-40.
- SUZUKI, T., KASHIMA, N., HADA, S. and UMEMURA, (1972) Geosyncline volcanism of the Mikabu green-rocks in the Okuki area, western Shikoku, Japan. *Jour. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, vol. 67, p. 177-192.
- 高橋 清 (1962) 硫化鉱物の微量元素について, 東北日本内帯鉱床区の鉱床について。日鉱誌, vol. 78, p. 81-91.
- (1963) 硫化鉱物の微量元素の地球化学的研究。地調報告, no. 199, 67 p.
- (1966) 黒鉱および黒鉄鉱物の微量元素。日鉱誌, vol. 82, p. 1065-1071.
- ・伊藤司郎 (1961 a) 方鉛鉱の微量元素について, 東北日本内帯および西南北海道鉱床区の方鉛鉱。地調月, vol. 12, p. 783-798.
- ・—— (1961 b) 硫化鉱物の微量元素, 方鉛鉱。地質ニュース, no. 87, p. 10-13.
- 竹田英夫 (1954) 愛媛県佐々連鉱山付近の地質と鉱床 (予報)。広大地研報, (4).
- (1959) 鮎釣鉱床周辺の地質鉱床。未利用鉄資源, no. 5, p. 259-263.
- (1960 a) 高知県白滝鉱山の地質と鉱床—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.
- (1960 b) 高知県白滝鉱山の地質と鉱床—II, とくに鉱床の形態および鉱石の特質に

- ついて. 鉱山地質, vol. 10, p. 127-140.
- 竹田英夫 (1962) わが国の層状含銅硫化鉄鉱床 (キースラーガー) について, (1), (2), (3). 地質ニュース, no. 94, p. 1-6, no. 97, p. 1-5, no. 99, p. 1-9.
- TAKEDA, H. (1970) Structural study on the stratified pyritic deposits in the Shirataki and Sazare mining district, Shikoku, in TATSUMI, T., ed., *Volcanism and ore genesis*, Univ. Tokyo Press, Tokyo, p. 77-91.
- 滝本 清・土井正康 (1954) 土倉鉱山浮選鉱石の顕微鏡分析. 水曜会誌, vol. 12, p. 9-12.
- ・港 種雄・奥田泰三・蒔田敏昭 (1954) 日本の硫化鉱物中の微量成分 (1), 主として硫化鉱物の生成環境とセレンの配分について. 水曜会誌, vol. 12, p. 287-290.
- ・———・広野修一郎 (1960 a) 埼玉県秩父鉱山産黄鉄鉱中の微量成分 (その 1, 砒素について). 水曜会誌, vol. 14, p. 118-121.
- ・———・——— (1960 b) 埼玉県秩父鉱山産閃亜鉛鉱の格子常数と微量成分との関係について. 水曜会誌, vol. 14, p. 186-189.
- 武内寿久彌 (1968) Cu-Fe-S 系鉱物の合成実験による研究—1, 合成鉱物への EPMA の応用. 日鉱誌, vol. 84, p. 1-6.
- TALLURI, A. (1951) Dosatura spettrografica dell'arsenico in piriti italiane. *Soc. Toscana Sci. Nat. Atti. Mem.*, vol. 58, p. 3-19.
- 立見辰雄・中山文磨 (1973) 佐々連鉱山産カロライト (要旨). 鉱山地質, vol. 23, p. 67.
- TISCHENDORF, G. (1955) Paragenetische und tektonische Untersuchungen auf Gangen des fluorbarytischen Bleiformation Freibergs. *Freiberger Forschungshefte*, vol. C18, p. 1-129.
- TSUSUE, A. (1962) Genetic consideration of magnetite and pyrrhotite in pyritic deposits, Yanahara district, southwestern Japan. *Econ. Geol.*, vol. 57, p. 969-977.
- TUPPER, W. M. (1960) Sulphur isotopes and origin of the sulphide deposits of the Bathurst-Newcastle area of northern New Brunswick. *Econ. Geol.*, vol. 55, p. 1676-1707.
- 牛沢信人 (1956 a) 下川鉱床に関する 2, 3 の考察. 北鉱誌, vol. 12, no. 1, p. 10-16.
- (1956 b) 下川鉱床のコバルト. 北鉱誌, vol. 12, no. 4, p. 6-11.
- VÄHÄTALO, V. O. (1953) On the geology of the Outokumpu ore deposits in Finland. *Bull. Comm. Geol. Finland*, no. 164, p. 1-98.
- VAN HOOK, H. J. (1960) The ternary system $Ag_2S-Bi_2S_3-PbS$. *Econ. Geol.*, vol. 55, p. 759-788.
- VELIKOBRETS, T. A. and KOROLEV, N. V. (1969) Zoning and cobalt content of pyrite crystals. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 188, p. 139-142.
- VOGT, J. H. L. (1923) Nickel in igneous rocks. *Econ. Geol.*, vol. 18, p. 307-353.
- VOKES, F. M. (1956) On the presence of minerals of the linnaeite series in some copper ores from the Raipas formation of northern Norway. *Norg. Geol. Under.*, no. 200, p. 112-122.
- (1963) Geological studies on the Caledonian pyritic zinc-lead orebody at Bleukvassli, Nordland, Norway. *Norges Geol. Under.*, vol. 222, p. 1-126.
- (1967) Linnaeite from the precambrian Raipas group of Finmark, Norway. *Miner. Deposita*, vol. 2, p. 11-25.
- (1971) Some aspects of the regional metamorphic mobilization of pre-existing sulfide deposits. *Miner. Deposita*, vol. 6, p. 122-129.
- WAGER, L. R., VINCENT, E. A. and SMALES, A. A. (1957) Sulphide in the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Econ. Geol.*, vol. 52, p. 855-903.
- 渡辺武男 (1965) 海底火山作用と鉱床の生成. 地質雑, vol. 71, p. 332-336.
- (1957) 日本の層状含銅硫化鉄鉱床ならびに層状マンガン鉱床の成因について. 鉱山地質, vol. 7, p. 87-97.
- WATANABE, T., IWAO, S., TATSUMI, T. and KANEHIRA, K. (1970) Folded ore bodies of the Okuki mine, in TATSUMI, T., ed., *Volcanism and ore genesis*, Univ. Tokyo

- Press, Tokyo, p. 105-117.
- WERNICK, J. H. (1960) Constitution of the AgSbS_2 - PbS , AgBiS_2 - PbS , and AgBiS_2 - AgBiSe_2 system. *Am. Miner.*, vol. 45, p. 591-598.
- WHITEHEAD, R. E. (1973) Environment of stratiform sulphide deposition; Variation in Mn:Fe ratio in host rocks at Heath Steele mine, New Brunswick, Canada. *Miner. Deposita*, vol. 8, p. 148-160.
- WILSON, H. D. B. (1953) Geology and geochemistry of base metal deposits. *Econ. Geol.*, vol. 48, p. 370-407.
- WRIGHT, C. M. (1965) Syngenetic pyrite associated with a precambrian iron ore deposit. *Econ. Geol.*, vol. 60, p. 998-1019.
- WYCKOFF, R. W. G. (1963) *Crystal structures, volume I*. Second edition. 467 p., John Wiley & Sons, New York.
- YAMAMOTO, M., OGUSHI, N. and SAKAI, H. (1968) Distribution of sulfur isotopes, selenium and cobalt in the Yanahara ore deposits, Okayama-Ken, Japan. *Geochem. Jour.*, vol. 2, p. 137-156.
- 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.
- (1958) Spectrographic studies on the trace elements in pyrite. *Fac. Sci. Kumamoto Univ.*, Ser. B, Sec. 1, vol. 3, p. 31-37.
- (1962) Studies on the bedded cupriferous iron sulfide deposits occurring in the Sambagawa metamorphic zone. *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, Ser. 3, 3 (1), p. 1-68.
- ZAVARISKY, A. N. (1950) Metasomatism and metamorphism in the pyrite deposits of the Urals. *XVIII. Intern. Geol. Congr. Rept. Pt. III*, p. 102-108.

(受付: 1975年7月2日; 1975年10月13日)