

ポーフィリー銅鉱床

⑧

～ 地 化 学 探 査 ～

東 野 徳 夫

はじめに

一般に金属鉱床の地化学探査といわれているものは地球化学の応用分野の問題として取り扱われ、自然界の物質の化学成分を組織的に測定することを基礎としている。この場合、対象となるものは、自然水、土壌、岩石、堆積物、および植物などがあり、このような試料を分析して平均値以上の値を示す、いわゆる異常値をみだし、鉱床との関連性を考察するわけである。

異常値の認知は Goldschmidt, Green, Vinogradov, Krauskopf らによって与えられている分配値から推定することができる。ここに彼らによって与えられている値を第1表に示す。これらの平均値は、各群ごとに広い幅をもつもので、たとえば火成岩中の銅、コバルト、ニッケル、クロムの元素についてみると、酸性岩、中性岩、塩基性岩と岩質が異なるとその含有量も異なる。

母岩から生成された土壌中の金属の含有量は、通常母岩の性格を反映する。植物の場合も同様で、残留土壌中の金属平均値が反映するであろうと予想される。地下水、および地表水には、風化された岩石から溶脱した金属が供給されたり、あるいは岩体の組成が水質に反映したりする。ポーフィリー銅鉱床の地化学探査も、上記のことを基礎として行なうことができる。

ポーフィリー銅鉱床の中心にくる主要金属は銅とモリブデンであり、周辺部には金、銀、鉛、亜鉛、マンガンなどがある。鉄は両地帯に存在する。

これらの主要金属に対して、それぞれ共有しやすい微量金属としては

銅については 砒素、ビスマス、コバルト、セレン、テルル、インジウム

モリブデンについては レニウム

金・銀については アンチモン、砒素、ビスマス

鉛については アンチモン、砒素、ビスマス、テルル

亜鉛については カドミウム、ガリウム、ゲルマニウム、インジウム、タリウム

鉄(黄鉄鉱、マグネタイト)については コバルト、モリブデン、錫、バナジウム

などがあげられるようである。

ここに、アメリカ合衆国西部のポーフィリー銅鉱床に対する地学探査に際しておもに用いられている元素ならびに実例、あるいはソ連で得られている結果などについてその概要を紹介する。

1 銅 について

あらゆる元素のうち銅は、古くから人類が使っているし、また経済価値もきわめて高いので、その性質はよく知られている。

(1) 銅 の 配 分

地殻における銅の分配は、第1表に示すように、火成岩の平均値が70ppm、超塩基性岩が80ppm、塩基性岩が140ppm、酸性岩が30ppm、堆積岩についてみると、石灰岩が5~20ppm、砂岩が10~40ppm、頁岩が30~150ppm、黒色頁岩が20~300ppmである。また土壌についてみると、平均値が20ppmで、範囲は2~100ppmであるが、この範囲は母岩の銅含有量に左右される。

Cu^{2+} のイオン半径は 0.72Å で、 Fe^{2+} (0.74Å) と Ni^{2+} (0.69Å) の間にある。火成岩中では、ニッケル鉱物は一般にあらわれないが、 Fe^{2+} は苦鉄鉱物として多量に産出するから、 Cu^{2+} の多くは苦鉄鉱物中に含まれている。そのほか、微量の磁鉄鉱や磁硫鉄鉱中にも多く存在する。また銅は、閃亜鉛鉱や硫砒銀鉱中の Zn^{2+} (0.71Å) や Ag^{+} (1.34Å) を置換する可能性がある。

(2) 土 壌

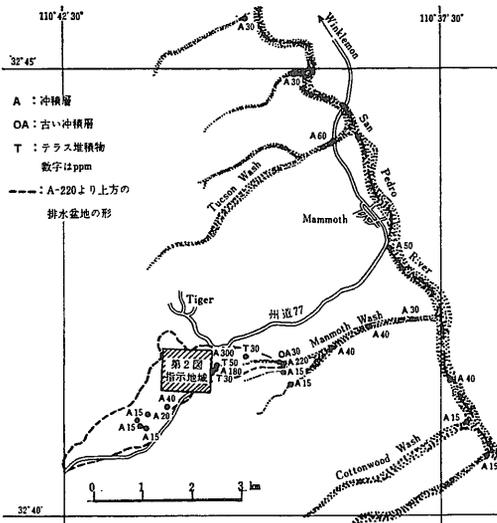
合衆国南西部のような半乾燥地域では、化学的風化作用に必要な雨量がないため、土壌の発達状態がよいとはいえない。しかし、潜頭銅鉱床を広域的に知るためには、土壌を用いる地化探は有効な方法であって、南西部のポーフィリー銅鉱床の探査に、しばしば適用されている。

Lorering ほか(1950)は、アリゾナ州のサン・マニエル銅鉱床の研究で、土壌による地化探を行ない、銅の鉱化帯の概要を把握するのに効果があったことを述べている。

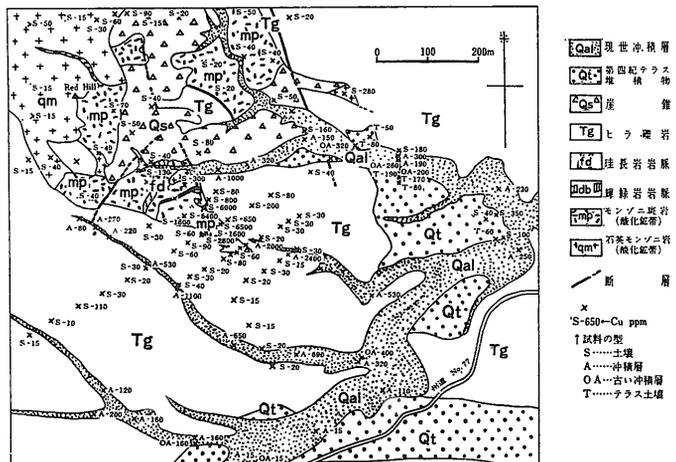
この銅鉱床の主要部は、既述のように(第5報 No.168)ヒラ礫岩と沖積層によりおおわれている。沖積層を中心とする広域的な検討では、銅の異常は銅鉱床の下方でもっとも著しい(第1図、第2図)。彼らが見出した銅の

第1表 自然界における元素の分配

	火成岩	超塩基性岩	塩基性岩	酸性岩	堆積岩 ppm				土壌 ppm		植物灰 ppm	自然水 ppb	
	平均 ppm	ppm	ppm	ppm	石灰岩	砂岩	頁岩	黒色頁岩	平均	範囲			
アンチモン(Sb)	0.3	0.1	0.15	0.4		1	3						
砒素(As)	2	2.8	2	1.5			4	75~225	5	1~50		1~30	
バリウム(Ba)	640	15	270	830	20~200	100~500	300~600	450~700	500	100~3,000		4~35	
ベリリウム(Be)	4.2	0.2	15	5.5	<1	<1	1~6		6		<2	0.1	
ビスマス(Bi)	0.1					0.3	1						
硼素(B)	13	40	10	15	18	155	130		10		700	1~10,000	
カドミウム(Cd)	0.13		0.19	0.1			0.3		0.5				
クロム(Cr)	117	2,000	300	25	5	10~100	100~400	10~500	200	5~1,000	9	0.5~40	
コバルト(Co)	18	200	45	5	0.2~2	1~10	10~50	5~50	8	1~40	9	0.03~10	
銅(Cu)	70	80	140	30	5~20	10~40	30~150	20~300	20	2~100	180	0.2~30	
弗素(F)	660	100	370	800	51	290	590		200			50~1,000	
金(Au)		0.1	0.035	0.01	0.005 ~0.009	0.03		0.61~1			<0.007	0.0001 ~0.0073	
ヘリウム(He)													
鉄(Fe)	4.65	9.85	8.56	2.7	1.3	3.1	4.3			1.4~40	0.67	40~1,500	
ランタン(La)	40		27	46		17	40		40		16		
鉛(Pb)	16		12	48	5~10	10~40	20	20~400	10	2~200	70	0.3~3	
リチウム(Li)	50	2	15	70	2~20	7~29	50	17	30	5~200		0.3~3	
マンガン(Mn)	1,000	1,300	2,200	600	1,300	385			850	200~3,000	4,800	0.3~300	
水銀(Hg)	0.06		0.09	0.04	0.03	0.03~0.1	0.4			0.03~0.3		0.01~0.1	
モリブデン(Mo)	1.7	0.4	14	1.9	0.1~0.5	0.1~1	1	10~300	2	0.2~5	13	0.05~3	
ニッケル(Ni)	100	1,200	160	8	3~10	2~10	20~100	20~300	40	5~500	65	0.02~10	
ニオブ(Nb)	20	15	20	20			20	0.6					
レニウム(Re)			0.06	0.006									
セレン(Se)	0.09				0.1~1	1	0.5~1		0.01	0.1~2			
銀(Ag)	0.2	0.3	0.3	0.15	0.2	0.4		5~50	0.1		<1	0.01~0.7	
硫黄(S)	900	3,000	2,000	400	8,000	2,200	1,100		850	100~1,500		5,500	
錫(Sn)	32		6	45			40		10		<5		
チタン(Ti)	4,400	3,000	9,000	2,300	400	3,000	4,400		4,600	1,000 ~10,000		0.2~30	
タングステン(W)	2				1.8	1.6							
ウラン(U)	2.6	0.03	0.8	3.5	2.5	0.45	4.1	2~300	1		0.6	0.05~1	
バナジウム(V)	9.0	140	200	40	2~20	10~60	50~300	50~2,000	100	20~500	22		
亜鉛(Zn)	80	50	130	60	4~20	5~20	50~300	100~1,000	50	10~300	1,400	1~200	
発表者名	Green (1959)	Vinogradov(1956)		Krauskopf(1955)				Vinogradov (1959)	Swaine (1955)	Cannon (1960)	Gill・Denson (1957) Hawkes (1957)		



第1図 サン・マヌエル鉱床周辺の現世堆積物の銅量 (Lovering ほか 1950)



第2図 サン・マヌエル銅鉱床の地質と地化探図 (Lovering ほか 1950)

含有量は 320~9,000ppm を示し (第2図) 亜鉛は 55~300ppm 鉛は 55~90ppm であった。この土壌は主鉱体北側の需頭由来のもので銅の異常は 2.2km 下方にまで及んでいる (第1図)。Clarke (1953) はレイとマイアミ鉱床において土壌中の銅含有量から鉱化帯の範囲を限定できると述べている。レイ鉱床における分析試料には地表下 10cm の個所から得られた土壌を 60メッシュの篩を通したものをを用い銅を定量した結果バックランドは 31ppm 黄鉄鉱の鉱化帯では 114ppm 銅鉱床の上では 647ppm の値が得られている。

Canney (1963) は厚さ約 70m の沖積層の下位に埋蔵さなれているミッション鉱体の金属元素が上位の土壌に与える影響について検討した。彼は 15~23cm の深さの土壌を採取し 80メッシュの試料を分析し銅鉛亜鉛に富む異常帯を見出し鉱床との関連性を考察した結果これはミッション鉱床に関係なくむしろ近くの Mineral Hill-Helmef Peak 地域の鉱床群の近くまで追跡できることからこれらの金属元素はその鉱床群に由来したものらしいと推定した。この結果は土壌などの移動した物質中の異常値を解析する際にその物質の起源を確かめることは非常に重要であることを示している。

(3) 水中の移動度

銅鉱石の主体である黄銅鉱 (Cu Fe S_2) は非常に溶解性のある $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に酸化される。 Cu^{2+} としての移動度は水の pH と Eh に関連するが pH の効果がより顕著である。溶液の pH が 5.5 になると銅は溶液から沈殿をはじめ種々の安定度をもつ銅鉱物を生ずる。外気環境における他の銅鉱物の安定性については Silman (1958) による詳細な研究がある。塩基性硫酸塩は弱酸性溶液で沈殿する。また炭酸塩は不溶性化合物の沈殿を増大させる。残念なことに半乾燥~乾燥地域においては地下水はアルカリ性の傾向を示し銅の移動が制限される。ピマ地域の地下水は鉱床の近くを除きおもにアルカリ性であるが銅は 3~5 km 程度運ばれると報告されている。ここでは基底沖積層の石灰質なセメント物質中に 1,000ppm 以上の銅の含有がみられるがこれは地下水から沈殿したものである (第6図)。一般に銅鉱床に由来する地下水の銅含量は高いと予想できる [Huff・Marranzino (1961)] しかしサン・マニエルではとくに高い値が認められていない。すなわち鉱体からの廃水中の固形物には 320ppm の銅が認められるのに地下水には認められる程の銅は含まれていなかった [Loring ほか (1950)]。

(4) 植物

一般に指示植物として地化探に利用されるものを含めて南西部の数種類の植物は浅く埋蔵されている鉱床のみならず深い鉱床についても銅の異常を反映しているようである。なお鉱床付近の植物を扱う場合に製錬の煙による汚染に留意する必要がある。

Clarke (1953) はレイ鉱床上部に生育する樫と豆科の低木 (北米産 mesquite) の葉について実験を行ない両植物とも銅の異常を示すがとくにメスキートがより銅分を含んでいることを見出した。これはこの植物の根がより深くはっていることに起因している。

サンマニエルにおいては地質を反映してある種の植物が生育しているから鉱床を指示する植物を見分けることができる。たとえば Scrub Oak, California Poppy, Rothrock Grama Grass などは鉱床の酸化帯のみに生育しその周辺部にみられない [Loring ほか (1950)]。

(5) 銅の分析法

銅の分析法は数多くあるが地化探に用いられる方法を つぎにのべる。

A 2,2'-バイキノリン法 [Almond (1955)]

操 作

- ① 試料 0.1g をパイレックス試験管にはかり 0.5g のピロ硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) を加え混合したのち数分間溶解を行なう
- ② 冷後 塩酸 (6M) 3ml を加え溶解したのち水を加えて 10ml とする
- ③ 2ml をポリエチレンの栓付抽出管に分取し 10ml の銅緩衝液*) と 1ml の 2,2'-バイキノリン溶液**) を加え 1 分間振とうする
- ④ 同様に操作した銅標準溶液のイソアミルアルコール層と試料のイソアミルアルコール層とを比色し銅を定量する

*) 銅緩衝液; 400g の酢酸ナトリウムと 100g の酒石酸ナトリウムと 20g の塩酸ヒドロキシルアミンを順次水に溶解し 全量水を用いて 1 l とする

**) 2,2'-バイキノリン溶液; 0.2g の 2,2'-バイキノリンを約 900 ml のイソアミルアルコールに溶解し (ドラフトの湯せんの上で行なう) 冷後イソアミルアルコールで 1 l とする

B ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム法 (D.D.C. 法) [東野 (1960)]

操 作

- ① 試料 0.5g をピーカー (容量 50ml) にはかりとり 塩酸 5ml と硝酸 2ml を加え 砂皿上で蒸発乾固する

- ② 塩酸 (1M) 2ml で溶解し 少量の水を用いながら目盛付試験管へ移し 全量を 10ml としたのち よく混合する
- ③ 上ずみから 2ml を分取し分液漏斗 (容量100ml) に入れ クエン酸* (40%) 5ml と B. T. B. 指示薬数滴を加えよく攪拌する
- ④ アンモニア水(1+1)で中和後 E.D.T.A. **(1%) 5ml とアンモニア水(1+1)5ml D.D.C. *** (1%) 四塩化炭素 5ml を順次加えたのち 3分間振とうする
- ⑤ 四塩化炭素層を光電比色計を用いて(フィルターは 420m μ を使用) 吸光度を測定し あらかじめ作成した検量線を用いて銅を定量する。 光電比色計がない場合は(A)法と同様にアイメトリーを用いる

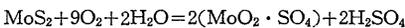
*) クエン酸溶液; 40g のクエン酸を水に溶解し全量を 100ml とする
 **) E.D.T.A. 溶液; 1g の E.D.T.A. を水に溶解し全量を 100ml とする
 ***) D.D.C. 溶液; 1g のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを水に溶解し全量を 100ml とする

2 モリブデンについて

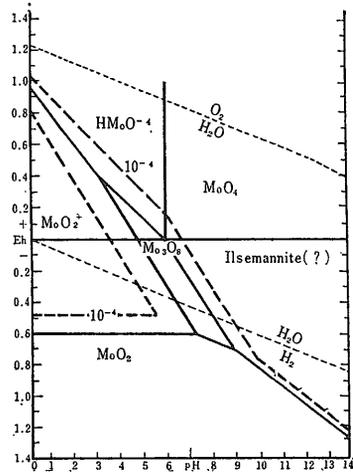
最近 モリブデンの地球化学的性質についてよく知られるようになってきたが それにつれてモリブデンの二次分散の広がりを検出し 探査面の資料とすることが多くなってきた。

モリブデンに関する最近の研究の一つに Eh—pH 条件下のモリブデンイオン活動度とモリブデン鉱物の安定領域(第3図)の計算がある (Titly(1963), Titly・Anthony(1961), Garrels(1960), Williams(1963) など)

モリブデンの風化の過程は Titly・Anthony(1963)によって熱力学の基礎から研究された。 計算上得られた結果によると モリブデンの場合 普通の酸化過程では 5価と6価のものが支配的である。 4価 3価の種類も存在するだろうが これは Negative pH の状態下においてのみである。 Dolukhanva (1958) と Malyuga (1958) の報告によると 輝水鉛鉱は 下式のように酸化される。



しかし モリブデンは H_2MoO_4 (Molybdic Acid) の型を示すかも知れず その場合にこの Mo^{6+} はきわめて移動性に富む。 酸性溶液下で Fe^{3+} あるいは中性下で Ca^{2+} が存在すれば モリブデンは不溶解性の Ferrimolybdite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) あるいは Powellite (CaMoO_4) として沈殿するであろう。



第3図
1気圧 25°Cにおける水とモリブデン化合物の安定度の関係(Titly & Anthony (1961))

Khitarov・Ivanov(1937)によると Powellite は pH 9以上と 1.6 以下で溶解性を示しはじめる。しかし一方 Malyuga(1958)によると pH 7 においても認め得る程度のモリブデンが存在する。このことは自然現象としての陰イオンおよび有機物は組織不明の移動性の化合物を作るであろうと推定している。実験上 輝水鉛鉱の酸化は pH10 までは pH を高めることにより強められ pH=10 で最高となる [Usataya(1952)]. またこの反応は温度を高めることにより加速的に促進される。中性 酸性あるいは弱アルカリ性の溶液中では 輝水鉛鉱の表面に酸化生成物ができその溶解を妨害する。しかし 強アルカリと Fe^{3+} のような酸化剤はこれを防いで溶解を促進させる。

(1) モリブデン分配の平均値

火成岩中のモリブデンの平均値は $1 \pm 0.5\text{ppm}$ であり Turekian・Wedepohl(1961) は 火成岩と堆積岩について つぎのような値を与えている。

火成岩	Mo ppm	堆積岩	Mo ppm
超塩基性岩	0.3	頁岩	2.6
玄武岩	1.5	砂岩	0.2
高カルシウム花崗岩	1.0	炭酸塩岩石	0.4
低カルシウム花崗岩	1.3		
閃長岩	0.6		

また Studenikova ほか (1957) は 北コーカサスの酸性侵入岩中には 1~4ppm のモリブデンを含んでいると報告している。岩石中のモリブデンのうち 66~79%は長石類に 3~19%は黒雲母に 3~30%は石英にそれぞれ含まれていた。

(2) 土 壤

土壌中のモリブデン含有量は 平均約 2ppm であり
この 2ppm は

- ① 水溶性のもの
- ② 交換性のも
- ③ モリブデン鉱物

に分類される。

第1の水溶性のものは植物に有効である。

第2の水酸性アンモニウムに可溶な すなわち容易に
錯塩となるモリブデンは植物に対してそのままの
状態では有効でないが 水に溶ければ有効となる。

第3は輝水鉛鉱であるが これは植物に有効になるた
めには酸化される必要がある。

Dolukhanova(1958) は 土壌中のモリブデンの水による抽出についてのべている。 それによると Ogarak
で採取した土壌試料50gに 250mlの純水を加え 3分
間抽出を行ない チオシアン酸塩法によってモリブデン
を定量した。 その結果 15×10^{-3} mg/l $\sim 1.468 \times 10^{-3}$
mg/l のモリブデン値が得られた。 また Kadzharan
の試料については 147×10^{-3} mg/l という値が得られて
いる。 これは重要なことで モリブデンが効果的に抽
出されるということは 輝水鉛
鉱が酸化作用を受けているとい
うことである。

多量の有機物の存在で代表さ
れる還元性環境でモリブデンは
植物に簡単に吸収される形をと
らない。 ハロイサイトやペー
ム石のような粘土鉱物は pH
4 ~ 5.5 の範囲においてモリブ
デンを多量に吸着するが pHが
これより高いか あるいは低い

状態では吸着率がおちる (Milne(1956))。 石灰岩によ
って アルカリ性が增大する場合は 通常植物に対する
モリブデンの有効性は増大するといわれている。

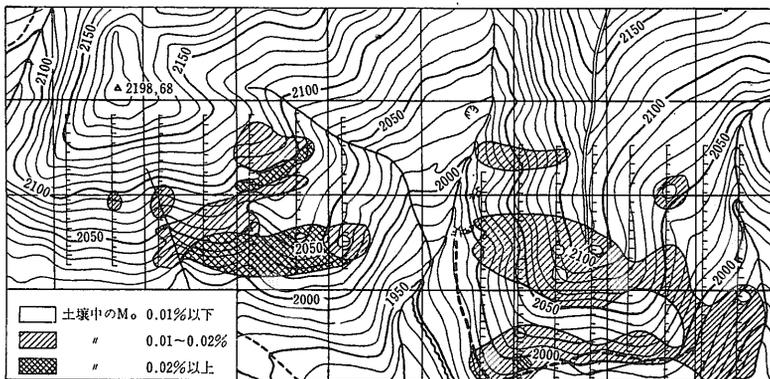
Malyuga(1958) はアルメニアの Kadgharan 地域の銅
-モリブデン鉱床上で 土壌と植物中のモリブデン含有
量が鉱床をよく指示することをみだした(第4 5図)。
それによると 土壌中のモリブデン含有量は 20 ~ 300
ppm 植物灰中では 20 ~ 40 ppm である。 Mounts
Yaglu-Zami と Kadzharan の銅-モリブデン鉱床帯で
は この方法により鉱床の概要が把握された。

(3) 水 中 の 移 動 度

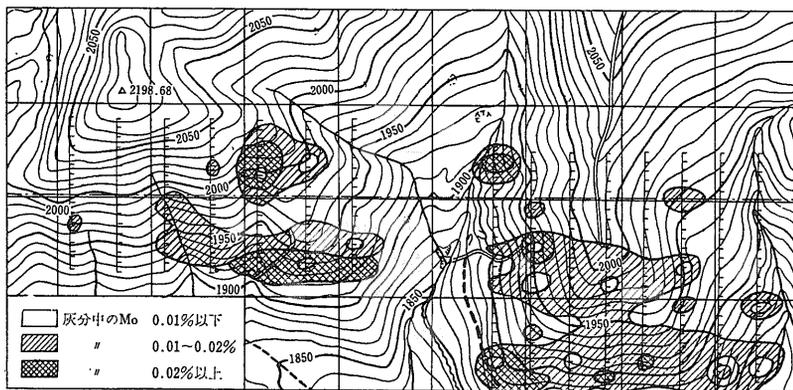
水中のモリブデンの移動度については 合衆国やソ連
の研究者によって測定されている。 また 地表水の
pH の効果については Ward(1960) によってカリフ
オルニアの Nevawes Spring, Death Valley で測定さ
れている。

彼らは下記のように 水のpHが増加すると水中のモ
リブデン含有量も増大する結果を得ている。

	pH	水中のMo量ppm
Nevaras Spring	7.4	18
Cow Spring	8.2	34
Nouth Cow Creek	8.4	270
Cow Creek Marsh	9.0	340



↑第4図
土 壌 中 の モ リ ブ デ ン
(Left Bank Okhchi River)

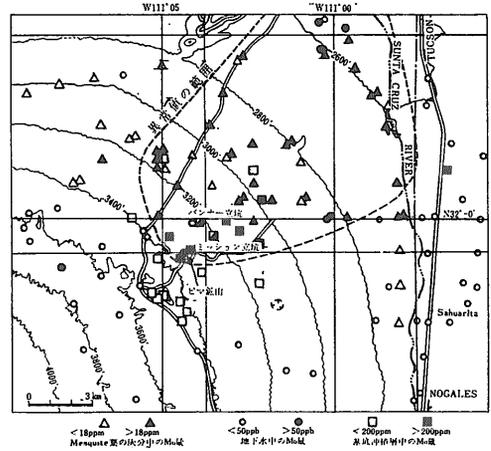


←
第5図
植 物 灰 分 中 の モ リ ブ デ ン
(Left Bank Okhchi River)

Vinogradov(1957) は Dara-Sari 川でモリブデンのバックグラウンドが約 $3 \times 10^{-6} \text{g/l}$ であるのに 鉱床付近においては $n \times 10^{-5} \sim 10^{-2} \text{g/l}$ の異常値を示し その異常は 2 km にわたって追跡できたと報告している。

Huff・Marranzino (1961) は パンナー ピマ ミッション鉱床から水によって溶かし出されるモリブデンを地下水によって追跡した。 その結果 第6図に示すようにモリブデン量としては 6ppb 以下～200ppb 以上の値が得られ 50ppb の値は鉱山から 13km も離れた地点でも観測された。

また Dolukkanova(1958) は アルメニアの第三系の銅—モリブデン鉱床地域で行なった地下水の研究から次の点を明らかにした。



第6図 アリゾナ ピマ地域の地化探図(植物 地下水 土壌の異常値)

- ① モリブデンイオンは 炭酸塩を含まない水ではより速くまで動く
- ② モリブデンの濃縮と硫酸イオンの間には 直接的な関連性があり 重炭酸イオン+炭酸イオンとモリブデンの濃縮とは逆の関係にある
- ③ 水中のモリブデンと鉄の含有量の間には 逆の関連性がある

(4) 植物

合衆国南西部で 鉱床が沖積層下数百フィートにかくされている場合にメスキートがよく用いられる。 [この植物の根は水を求めて深部に及ぶから Phreatophyte (植物の深い根が地下水面 あるいは その上部の土壌から水を吸上げることに 関する問題)の研究に使われる] メスキートの根は 水の探査の際わかったことだが 約 20m 下部まで及んでいる例がある。 またモリブデンも異常に濃縮している [Huff(1963)].

Huff・Marranzino (1961) が ミッション ピマ パンナー鉱床で メスキートの葉中のモリブデンを分析したところ バックグラウンドは 18ppm 以下であるが 地下水のモリブデン含有量が高い地域では その含有量が 50ppm 程度に上昇する。 また葉の灰分中のモリブデンによる異常(18ppm 以上)は 鉱床から下方に約 13 km の長さ にわたって扇状ハローを作り それは Santa Cruz 川の近くまで及んでいる (第6図)。

Malyuga(1958) は アルメニアの Kadzharan 鉱床地域におけるいくつかの大きな銅—モリブデン鉱床周辺に生育する植物による地化探を行なったが それによるとモリブデンは Scrub Oak の葉と草本植物の葉の灰分中にみられ その異常値から鉱床の概要が把握できたと述べている。

(5) モリブデンの分析法

モリブデンの定量法には チオシアン酸塩法 ジチオール法 エチルキサントゲン酸ナトリウム法などがあるが 地化探にはチオシアン酸塩法がよく用いられる。

以下にその概要を述べる。

A 溶融法 [Ward (1951)]

操作

- ① 試料0.1gをパイレックス試験管にはかりとり 0.5gの溶融剤*を加え混合し パンナーで4～5分間溶融を行なう
- ② 冷後 4mlの水を加え 湯せんにつけ溶解したのち濾過する
- ③ 1mlを抽出管(ガラス栓栓か ポリエチレン栓付)に分取し フェノールフタレイン指示薬を1滴加え 塩酸(1M)で中和する
- ④ 0.2gの酒石酸ナトリウムを加え 水で5mlとする
- ⑤ 0.5mlの塩酸 0.3mlのチオシアン酸カリウム溶液** 0.5mlの塩化第一錫溶液***を順次加えよく混合 1分間放置
- ⑥ 1mlのイソプロピルエーテルを加え振とう
- ⑦ イソプロピルエーテル層を同様に処理した標準液と比色しモリブデン量を定量する

*) 溶融剤; 炭酸ナトリウムと硝酸カリウムを1+1の割合でよく混合する

***) チオシアン酸カリウム溶液; 5gのチオシアン酸カリウムを水に溶解し 全量を100mlとする

***) 塩化第一錫溶液; 10gの塩化第一錫を17mlの塩酸に溶解し 水を加えて100mlとする

B 酸分解法 [Ward (1958) による方法を Haynes・Heiniecke (1959) が改良]

操作

- ① 0.1gの試料をパイレックス試験管にはかりとる
- ② トーチを用いて弱赤熱し有機物を分解する
- ③ 1mlの硫酸を加え トーチを用いて沸とうさせる
- ④ 冷後 4mlの試薬 No.1*を加え よく混合する

- ⑤ 1mlの酢酸アルミを加え ポリエチレンの栓をして30秒振とうし分離を待つ
- ⑥ 別の試験管に5mlの試薬 No.2** を入れておく
- ⑦ ⑤で分離した有機相を前記⑥の試験管に入れ 栓をして10秒振とうし 有機相を標準液と比色 モリブデンを定量する

*試薬No.1 ; 40gのクエン酸を塩酸(6M)100mlに溶解する

**試薬No.2 ; この試薬は2つの部分からなる

- (A) 1,500mlの水に150mlの塩酸と300mlの塩化第一錫溶液を加える
- (B) 10gのチオシアン酸アンモニウムを200mlの水に溶解する分析に際しては 使用直前に(A)13部に(B)1部の割合で混合して用いる。なお (A)で加える塩化第一錫溶液は30gの塩化第一錫を50mlの塩酸に溶解し 水を加えて350mlとする

C 土壌 岩石中のモリブデンと銅の定量法

この方法は Almond(1955)と Barakso(1967)の方法を組合せたもので 溶融法により同一試料からモリブデンと銅を定量する。筆者が野外法として用いている方法である。

操 作

- ① 0.1gの試料(約100メッシュに粉細したもの)をパイレックス試験管(5mlごとに刻度を入れてある)にはかりとる
- ② プロパンバーナーを用いて弱赤熱し 有機物を分解する(土壌の場合に行なう)
- ③ 0.5gのピロ硫酸カリウムを加え よく混合する
- ④ プロパンバーナーを用いて溶融する
- ⑤ 冷後 塩酸(0.6N)5mlを加え 湯せんにつけて溶融物を溶解する

銅 の 定 量

- ⑥ ⑤の試料液1mlを別の栓付抽出管(容量20~30ml)にはかりとり 1-5-Aで述べた2,2'バイキノリン法を用いて銅を定量する

モリブデンの定量

- ⑦ ⑤の残液にチオシアン酸アンモニウム(15%水溶液)5mlを加え よく混合する
- ⑧ ついで 塩化第一錫溶液(15%塩酸(1N)溶液)5mlを加え よく混合する
- ⑨ 2mlの酢酸アルミを加え栓をして30秒振とうする
- ⑩ 有機相と水層の分離を待って 有機相を同様に操作した標準液と比色し モリブデンを定量する

D 植物灰分中のモリブデン [Reichen-Ward(1951)]

操 作

- ① 灰化試料 25mg をパイレックス試験管にはかりとり 約200mgの硝酸リチウムを加え溶融する
- ② 冷後 1mlの塩酸(1M)で溶解し 1滴のフェノールフタレイン指示薬を加え アンモニア(1M)で中和(わずかに桃色)後 水で5mlとする
- ③ 0.6mlの塩酸と0.5mlチオシアン酸カリウム(5%)と1mlの塩化第一錫(10%)を順次加える
- ④ 1mlのイソプロピルエーテルを加え15秒振とう
- ⑤ イソプロピルエーテル層を同様に操作した標準液と比色して モリブデンを定量する

3 レニウムについて

ポーフィリー-銅-鉛床には 多少とも輝水鉛鉱が伴われ その輝水鉛鉱は比較的多量のレニウムを含むがこの種鉱石の酸化 分解によりレニウムも吐き出されるであろう。

地表水や地下水中のモリブデンの移動の問題の一つとして ある pH条件下でカルシウム ストロニウム バリウム 鉛 あるいは鉄などの存在で モリブデンは不溶性の化合物を作る傾向がある。したがってモリブデンは共存元素によって移動性が限定される。

ところが レニウムはモリブデンと異なり不溶性の二次分散の型をとらない傾向があるため 長い距離にわたり分散が行なわれる可能性がある。それ故 銅-モリブデン鉱床の地化探に際しての指示元素として利用できそうである。

(1) レニウムの地球化学

レニウムは 原子番号75の元素で 化学元素の最も少ないもののうちの一つである。レニウムは 元素周期律表の7族Aに属し マンガン テクニチウムの下位に位置する。水平的にはタングステンと白金金属の付近に 対角線的にはモリブデン付近にある。それ故 地球化学的な結合としては マンガン タングステン 白金 およびモリブデンと結合することが予想される。事実モリブデンとの結合については すでに知られ かなりのデータも報告されている。マンガン 白金 タングステンとの結合についてもある程度の証明はされている。

化学上 レニウムの原子価は $-1 +1 +2 +3 +4 +5 +6$ および $+7$ があるが このうち $+4$ と $+7$ が最も安定であり また重要である。

Ahrens (1952) によって与えられたレニウムのイオン半径は Re^{4+} が $0.72A$ Re^{7+} が $0.56A$ である。これらは $Mo^{4+} 0.70A$ $W^{4+} 0.70$ $Mn^{4+} 0.60$ $Mo^{6+} 0.62$ $W^{6+} 0.62A$ とほぼ類似する。

レニウムは その結晶化学的性質や硫黄と結合して層状の ReS_2 構造を作りやすいことなどは モリブデンやタングステンときわめて類似している。

火成岩中のレニウムの平均値は $0.001ppm$ という値が Noddack (1931) らによって報告されている。また Vinogradov(1956) は Basitova の未発表のデータを引用して 塩基性岩では $0.06ppm$ 酸性岩では $0.006ppm$ という値を報告している。

Fleischer(1959 1960)と Badalov(1962) らは ポーフィリー-銅-鉛床中にみられる輝水鉛鉱中のレニウムの含有量を定量した。第2表に Fleischer(1959) によって得られた値を示す。

第 2 表 輝水鉛鉱中のレニウム量

産 地		Re ppm	MoS ₂ %	産 地		Re ppm	Mo S ₂ %			
北 米 大 陸	ポー フイ リ ゾ ナ	バグダード	20	—	ノ ル ウ エ イ ド イ ツ ソ 連 オーストラリア 日 本	Arendal	1,400	98.6		
		ア リ	銅パ-・クリーク	40		—	Bandkeli	1.2	—	
				27.5		—	Drammon	7.5	—	
		ゾ ナ	マイアミ	0		—	Flekkefjord	12.1	97.2	
	20			—						
	カ ッ パ ー 鉱 床	ニュー・メキシコ・サンタ・リタ	152	—		Flekkefjord Knaben 鉱山 同 上	13.3	94.6		
			150	—						
	メ キ シ コ カ ナ ネ ア	ユタ・ビンガム	297	—		Hvaleroyene	1.4	—		
			688	—						
	ユ タ Garfield	メキシコ・カナネア	17.5	—		Lir	2	—		
120			92.1							
チ ベ ル ス ウ ェ ー デン	Mo	5	—	Lofoten	509	—				
		1.2	—							
		28	82.5							
	鉱 床	ニュー・メキシコクエスタ	20				—	Moos	0.6	—
			7.5				—			
			7.5				—			
	ユ タ Garfield	Mo	7.5				—	Nummedalen	811	—
			7.5				—			
	ユ タ Garfield	Mo	9				—	Stavngor (2個の平均) 同 上	3,035	98.2
			12.5				—			
ユ タ Garfield	Mo	14.50	62*	Telemark	21	—				
		100%換算	—							
チ ベ ル ス ウ ェ ー デン	San Antonio	3.5	6	Umalita	5	—				
		7	37							
チ ベ ル ス ウ ェ ー デン	Lainejaur	519	—	オーストラリア 同 上 Kingsgate	35 48	— —				
		36	73.2							
チ ベ ル ス ウ ェ ー デン	Lainejaur	2,500	—	日 本 一般(低温性鉱床で多い) 島根県大東地域(同上)	0.01~30* 40~250*	100%換算 同上				
		—	—							

注*印 金沢大 寺田喜久雄ほかによる未公表資料。

(2) レニウムの移動度

輝水鉛鉱は酸化されて その中に含まれる Re⁷⁺ イオンは遊離し 多分 Perrhenate(ReO₄)⁻ となる。これはモリブデン二次鉱物には一般に含まれない。しかし水酸化鉄にはモリブデンと同様に吸着されるかも知れない。Morachevskii・Nechaeva(1960)は水中におけるレニウムの移動度について研究を行なった。彼らは3つの鉱床から得られたいくつかの輝水鉛鉱中のモリブデンとレニウムの含有量と水中のモリブデンとレニウムの含有量を比較した。その結果 水中の Re/Mo 比が鉱物それ自身のものより増大していることをみいだした。それ故 地表近くの酸化帯においてはモリブデンよりレニウムの方が遠くまで動くであろうと結んでいる。数カ所の鉱床の輝水鉛鉱と水に含まれるモリブデンおよびレニウムの含有量と濃縮度を第3表に示す。

(3) レニウム セレン テルルとの関係

レニウム セレン テルルの相関関係については Karamyan(1962)が Kadzharan の銅—モリブデン鉱床の輝水鉛鉱について研究を行なっている。

それによると レニウム含有量の多い輝水鉛鉱(一般に中温熱水性鉱床産のもの)は セレンおよびテルルの含有量が多く とりわけセレンの増加率の方がテルルの場合よりも高いとしている。輝水鉛鉱 107 試料の平均値は Re=0.043% Se=0.0335% Te=0.0033% であった。

第3表 輝水鉛鉱中と水中のモリブデンおよびレニウム含有量

採 取 地	含 有 量 (%)				Mo : Re		輝水鉛鉱と 比較した水 中の Re 濃 縮度
	輝水鉛鉱中		水 中		輝水鉛鉱中	水 中	
	Mo	Re	Mo	Re			
1	58	90×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁷	6500 : 1	500 : 1	13倍
2	58	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁷	116000 : 1	1200 : 1	97倍
3	58	25×10 ⁻⁴	0.5×10 ⁻⁴	0.75×10 ⁻⁷	23200 : 1	1700 : 1	14倍

(4) レニウムの分析法

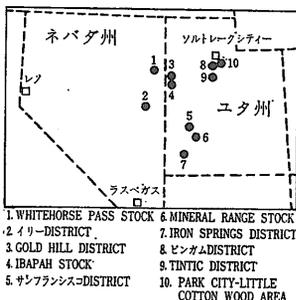
レニウムの分析は モリブデンと同様にチオシアン酸塩法を用いて行なうことができるが 妨害元素の分離操作が必要である。 とくにタングステンが存在するときは 蒸留操作を行なわねばならず 銅やモリブデンなどのように比較的簡単に野外で行なうことはむづかしい。

したがって レニウムは前述のように地化探の指示元素となり得る可能性はあるが 実際に地化探の調査に利用したという例は少ない。

ここに Peterson (1961) らによって報告されている分析法の骨子を紹介する。

- ① 試料を水酸化ナトリウムと過酸化ナトリウムと溶解し 溶解物を水酸化ナトリウムを用いて pH=12の溶液とする
- ② Aliquat 336 溶液 (Aliquat は第4級アミンで 化学名は Tricapryl monomethyl ammonium chloride といひ General Mills 社で製造している。 レニウムに対して特殊反応を示し 多量の珪酸塩や水酸化物からレニウムを分離するのに用いられる) を加えて振とうし レニウムを抽出する
- ③ Aliquat 溶液を過塩素酸溶液と振り レニウムを過塩素酸溶液に移す (タングステンが含まれる場合には レニウムを含む上記過塩素酸溶液を蒸留する。 その際 臭素酸を加えながらレニウムを ReO_3Br の型として蒸留する。ここに得られた蒸留液を水酸化ナトリウムを用いてアルカリ性(pH=12)とし 再び Aliquat+336 溶液を用いてレニウムを抽出したのち 過塩素酸溶液に逆抽出を行なう)
- ④ 塩酸 チオシアン酸ナトリウム 塩化第一錫の溶液を加えて 黄色のレニウム-チオシアン酸塩を生成させ 酢酸エチルで抽出し 430m μ で吸光度を測定しレニウムを定量する

この方法の感度は 0.1~0.3 μ g で 5 g の試料を使用して 0.02~0.06ppm のレニウムが定量できるとしている。 Morachevskii・Nechaeva(1960) や Badalov(1962) らによっても報告されているが いずれもチオシアン酸塩法を用いている。 また 最近寺田ら(1967)は 輝水鉛鉱中のレニウムを溶媒抽出



第7図 石英モンゾニ岩採取位置図

放射化分析によって定量する方法を報告している。

4 一次分散ハローについて

ポーフィリー銅-鉛-亜鉛床では 一般に貫入岩を中心として 主成分のみならず微量成分の一次分散が知られているから 周囲の岩石 とくに貫入岩中の微量元素を求めることによって 鉛床の探査を行なうことができる。実際の探査で 貫入岩類のうち どの岩株が鉛化作用をもたらしたかを知ることは 一般の地質調査では困難なことが多い。

Warren・Delavault(1957) は 深成岩を王水で分解し可溶性銅の含有量を求め その結果 鉛化作用に関する岩石中の可溶性銅は非鉛化帯のものの5~10倍の値を示すことを報告している。 また Parry・Nackowski (1963) はネバダ州およびユタ州の石英モンゾニ岩 (採取位置は第7図に示す) から黒雲母を分離し 銅 鉛 亜鉛の定量分析を行なった (定量法は発光分光分析で 内部標準としてインジウムを用いた)。 その結果を第4表に示す。

グループIは 銅含有量が 50ppm 以下で このグループには Tintic 地域を除き銅産出量が少ない地域のすべての岩株が含まれる

グループIIは 銅含有量が 50ppm~100ppm で このグル

第4表 岩株中の銅 鉛 亜鉛含有量の統計的な比較

グループ	グループの種類	グループ内の岩株名	グループ	グループの種類	グループ内の岩株名
I	銅 50ppm以下	Whitehouse Pass Iron Springs Little Coffonwood Tintic Mineral Range Ibapah	II	銅 50~100ppm	Gold Hill San Francisco ラスト・チャンス
III	銅 100ppm以上	Clayton Peak エリー地方 ビンガム	V	鉛 20ppm以下	Tintic ビンガム エリー地方 Little Cottonwood Clayton Peak Iron Springs Whitehouse Pass San Francisco
IV	鉛 20ppm以上	ラスト・チャンス Minaral Range Gold Hill Ibapah			
VI	亜鉛 350ppm以下	Tintic ビンガム エリー地方 Clayton Peak Iron Springs White house Pass San Francisco Gold Hill	VII	亜鉛 350ppm以上	ラスト・チャンス Little Cottonwood Mineral Rahge Ibapah

[Parry・Nackowski(1963)]

試料採取地域	鉛産出	試料数	鉛 ppm	
			含有量 範囲	平均値
Bingham ユタ州	主	22	11~126	61
Park City, Little Cottonwood ユタ州	主	21	10~85	47
Tintic ユタ州	主	10	10~44	29
Robinson ネバダ州	主	25	9~37	14
Iron Springs ユタ州	無	3	12~18	15
K-長石の鉛含有量 (バックグラウンド)*				25

* Wedepohl (1956)

ープには Last Chance 岩株を除き中程度の銅産出量の地域のものである

グループIIIは 銅含有量が 100ppm 以上で ポーフイリーカッパー鉱床がみられる2地域と Clayton Peak 岩株である。 Clayton Peak 岩株は Park City Mining 地域のもので重要な産銅岩株である

グループIVは 鉛含有量が 20ppm 以上で 2つの花崗岩 (Ibapah 岩株と Mining Range 岩株) と 1つの鉱化のない岩株 (Last Chance 岩株) と 少量の鉛を産出する Gold Hill Mining 地域である

グループVは 鉛含有量が 20ppm 以下で 銅産出地域鉛産出地域および Base-Metal 鉱床がみられない White-horse Pass 岩株と Iron Springs 地域が含まれる

グループVIは 亜鉛含有量が 350ppm 以下で 鉛と亜鉛産出地域が含まれる。 また Base-Metal 鉱床のみられない White horse Pass 岩株と Iron Springs 地域も含まれる

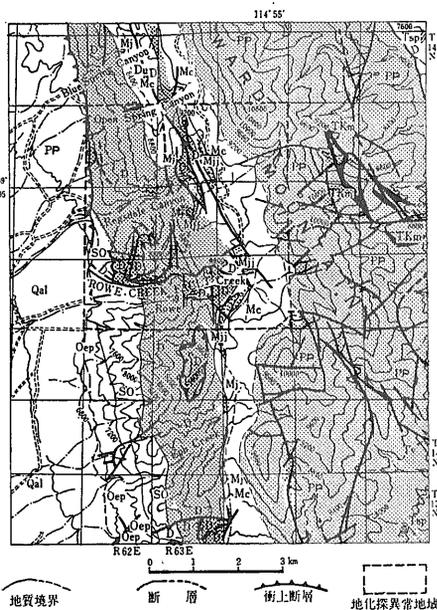
グループVIIは 亜鉛含有量が 350ppm 以上で 2つの花崗岩 (Mineral Range 岩株と Ibapah 岩株) と 2つの鉱化作用を伴わないと考えられている岩株 (Last Chance 岩株と Little Coffon-Wood 岩株) が含まれる

Slawson・Nackowski (1959) は 石英モンゾニ岩中のカリ長石の鉛含有量と鉛鉱床との間には関連性があることを示した。 それによると 鉛鉱床から得られたカリ長石中の鉛含有量は 非鉱床地帯あるいは若干鉱床がみられる地域から得られたカリ長石中の鉛含有量より高い。いくつかの例を左に示す。

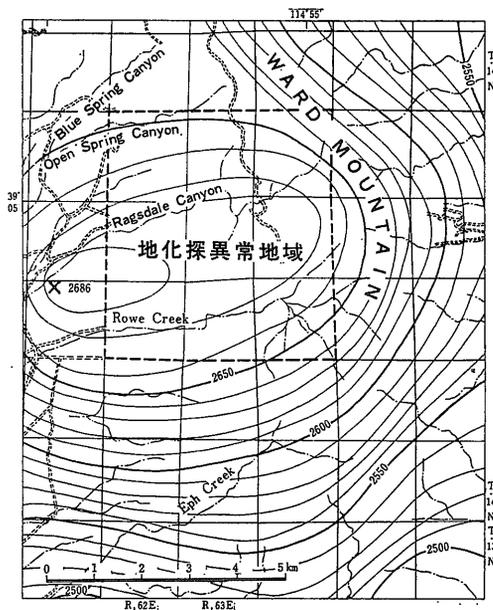
5 二次分散ハローについて

(1) Jasperoid と酸化鉄

Brokaw (1962) によると ネバダ州のイリー地域において おそらく 潜頭鉱化作用に関連する割目と断層に二次分散ハローが認められている。 すなわち これら弱線帯を埋める特質に由来する Jasperoid と酸化鉄は 銀 水銀 銅 鉛 亜鉛 モリブデン マンガン アンチモン タングステン 錫を異常に含んでいる。 また主断層に隣り合った あるいはそった破砕帯には磁力の大きな異常も認められ 地質的にも有望な地帯としてたいへん興味ある結果を示しているが 現在のところ この分散がイリー型の深部潜頭ポーフイリーカッパー鉱床との関連性があるかないかということは まだ確かめられていない。 この地域の地質図 磁力図 および地化探図を第8~14図に示す。



第8図 イリー南西部地域の地質図 Qal: 沖積層 Tv: 火山岩 Tkm: モンゾニ斑岩 PP: Permian と Pennsylvanian Mc: Chainman 頁岩 Mj: Joana 石灰岩 Mjj: Joana Jasperoid D: Deronian SO: Silurianと Ordovician Oep: Eureka 珪岩と Pogonip群 (Brokaw・Shawe による)



第9図 イリー南西部地域の空中磁気探査の結果図

