

上北鉱山の2・3の黒々床変質帯における微量元素

石川 秀雄

Minor Elements in the Altered Zones of
Some kuroko Deposits of Kamikita Mine

Hideo ISHIKAWA

I 序 言

青森県上北鉱山には本邦において代表的な黒々床が分布している。本鉱山には本坑・立石・上之沢・奥之沢などの各鉱床があり、鉱床周辺には粘土からなる変質帯の分布が知られている。

さきに石川秀雄¹⁾²⁾³⁾ (1959), 石川秀雄・黒田六郎・須藤俊男⁴⁾ (1962) は以上の鉱床のうち、本坑・立石(0m坑準)および上之沢の各鉱床変質帯における微量元素について発表した。

この度は立石鉱床の+35m, -60m坑準と下之沢向変質帯および奥之沢変質帯における微量元素について報告する。

II 分 析 法

分析を行った元素はPb・Cr・V・Ni・Co・Ga・Sn・Mn・Tiであり、これらを浜口・黒田・根岸⁵⁾の方法に準拠し、弧光スペクトルによる定量分析法によって定量した。

III 分析結果および考察

(1)立石鉱床変質帯(+35m, -60m坑準)

立石鉱床は黄鉄鉱・閃亜鉛鉱・黄銅鉱・四面銅鉱などからなる黒々床である。母岩は石英粗面岩で変質帯は主として絹雲母からなることが横倉弘⁶⁾によって示されている。

分析結果を第1表に示す。これによれば+35m坑準および-60m坑準の変質帯において、ともにV・Ni・Snは検出されていない。Coは2・3の試料に検出される。一般にPb・Cr・Vは+35m坑準の変質帯よりも-60m坑準の鉱体内において高濃度である。とくにPbは鉱体内において高濃度であることは、さきに報告した0m坑準の場合と同様である。

第1表 立石鉱床(+35m, -60m坑準)の
鉱体および変質帯における微量元素(ppm)

坑 準	+ 35 m				- 60 m		
	変 質 帯				鉱 体		
採集場所	809 T	806 T	807 T	808 T	805 T	804 T	803 T
Pb	25	10	*	24	40	1000	100
Cr	*	*	*	*	5	50	22
V	*	*	*	*	*	24	14
Ni	*	*	*	*	*	4	13
Co	*	*	38	*	45	5	*
Ga	35	32	40	6	9	70	31
Sn	*	*	*	*	*	*	*

*検出限度以下

つぎに鉍床の各坑準における微量元素の垂直分布についてみてみよう。Ni は +35m と 0 m の各坑準の鉍体および変質帯では検出されないが、-60m坑準の鉍体内に検出される。V も 0 m と +35m の各坑準におけるよりも -60m坑準の鉍体内で高濃度となっている。各坑準を通じての鉍体内と変質帯における Pb・Ga・Co の平均含有量は Pb (355ppm・15ppm), Ga (60ppm・33ppm), Co (31ppm・15ppm) であり、これらの元素は立石鉍床においては変質帯よりも鉍体内で高濃度である。

(2) 立石鉍床下之沢向変質帯

この変質帯についての鉍物学的研究は現在、須藤俊男らによって行われており、母岩は石英粗面岩と一部石英粗面岩質凝灰岩で、これらが変質を受け、主として絹雲母と緑泥石からなる粘土となっていることが示されている。

分析に用いた試料は坑道の東北部より西南部にかけて 1 m おきに採取されたものである。分析結果を第 2 表に示し、各元素の分布状態を第 1 図に示す。

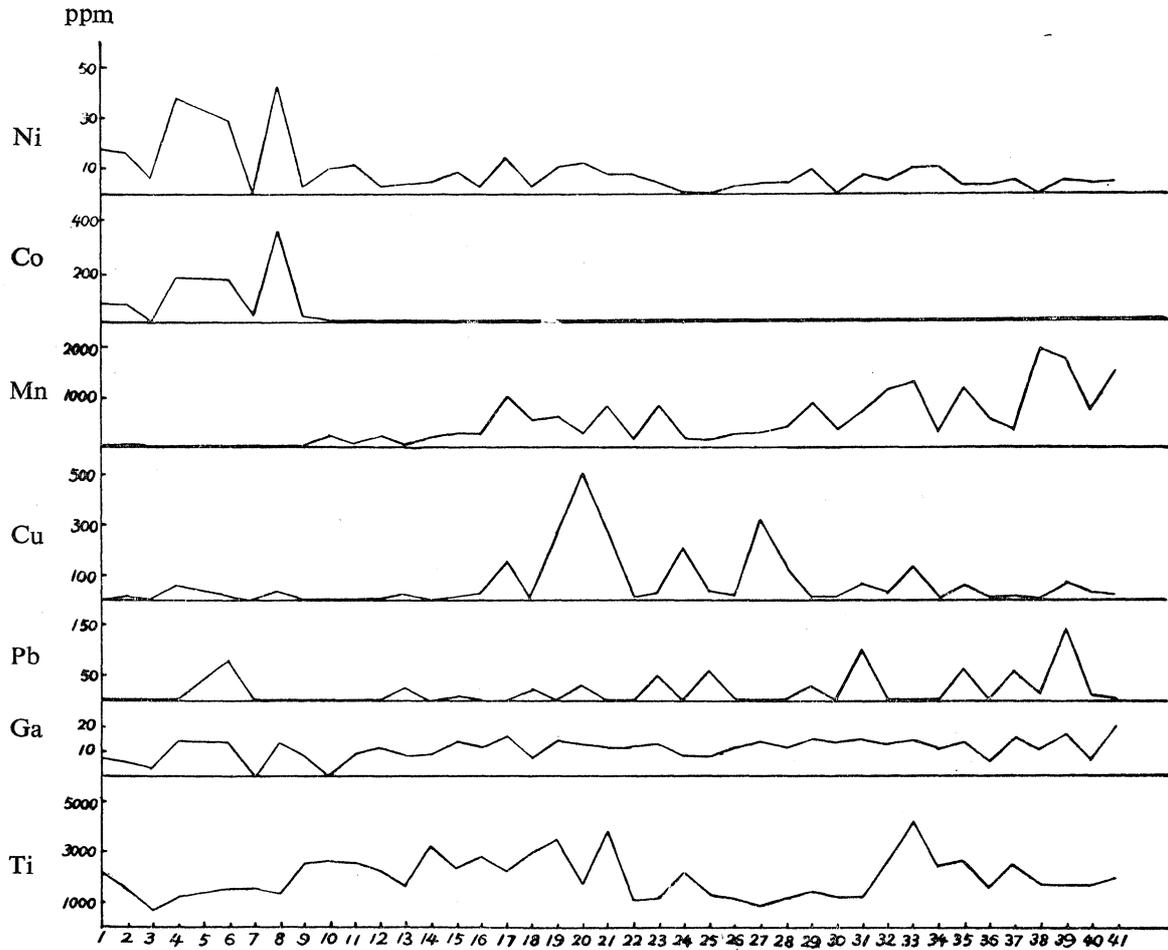
第 2 表 立石鉍床下之沢向変質帯における微量元素 (ppm)

試料 元素	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Co	70	68	*	170	160	15	350	17	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ni	18	16	6	38	29	*	43	3	10	11	3	4	6	8	3	14	3	10	12	7
Cu	*	13	5	66	10	*	38	3	*	*	3	20	*	13	22	150	3	260	500	270
Pb	*	*	*	*	80	*	*	*	*	*	*	21	*	8	*	*	22	*	30	*
Ga	7	6	4	14	13	*	13	8	*	9	11	8	9	13	11	16	7	14	12	11
Ti	2200	1500	700	1200	1450	1500	1300	2500	2700	2600	2200	1600	3200	2400	2800	2200	2900	3400	1600	3800
Mn	46	68	*	*	*	*	*	*	210	80	220	40	190	270	250	1000	520	560	250	800

試料 元素	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Co	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ni	7	4	*	*	3	4	4	10	*	7	5	10	10	3	3	5	*	5	4	5
Cu	10	27	200	18	6	320	120	13	13	52	23	130	11	48	8	16	4	64	23	15
Pb	*	50	*	56	*	*	*	29	*	100	*	*	*	60	*	52	9	140	9	*
Ga	11	12	7	7	11	13	11	14	13	14	11	14	11	13	5	15	10	16	6	19
Ti	1000	1100	2200	1200	1100	950	1100	1400	1100	1200	2500	4200	2400	2600	1350	2500	1700	1600	1600	2000
Mn	140	830	200	130	270	290	400	880	380	700	1300	1600	600	1300	520	340	1900	1700	720	1500

* ……検出限度以下

これによると、まづ Co は変質帯の東北部よりの試料 1 から 9 にのみ検出され、それより西南部にかけては一試料も検出されていない。Ni は上北鉍山の本坑・上之沢・立石 (0 m・+35m・-60m 坑準) および奥之沢の各変質帯においてはほとんど検出されないが、この下之沢向変質帯では比較的



第1図 立石鉱床下之沢向変質帯における Ni・Co・Mn・Cu・Pb・Ga・Ti の分布

低濃度ではあるが大部分の試料に検出されている。銅も大部分の試料に検出されるが、その濃度は各試料において、かなりの差異がみとめられる。鉛は検出されない試料もかなり多く、検出された試料においても比較的濃度であり、今迄に測定された他の黒々床の場合に比べ、かなり低濃度であるとの特徴がみられる。Mn は坑道の東北部の試料1より9までにおいてはほとんど検出されず、Coとは反対の分布様相を示している。なお母岩は石英粗面岩と石英粗面岩質凝灰岩であるが、各元素の含有量において、母岩の違いによる差異はみとめられない。

つぎに各元素の分布状態についてみると、Co と Ni はともに変質帯の東北部より西南部にかけて濃度を減少する傾向があり、ともに近似した分布様相を示している。それに対し Mn は東北部より西南部にかけて濃度を増す傾向がみられる。Pb もこれにやや似た傾向を示す。Cu は一般に坑道の中心部付近において高濃度である。Ti と Ga は不規則的な分布を示している。

つぎに元素の随伴関係についてみると、Co と Ni は先にのべたように、両者はほぼ互に随伴する傾向がみられる（第1, 2図参照）。

従来、岩石や鉱物においては、互のイオン半径および電気陰性度が近似することから両者の随伴関係が説明されている。しかし熱水性鉱床変質帯の場合では複雑であり、筆者らの研究¹⁾²⁾³⁾によって、CoとNiは変質帯個々の形成条件の違いによって、互に随伴する場合と随伴しない場合とがあることが明ら

かにされている。H. D. W. WILSON (1953)⁷⁾ は熱水性鉱床において、CoはNiよりもCuに伴うとしており、R. S. YOUNG (1959)⁸⁾ はCoとNiの比は鉱床を特色づけるものであると述べている。しかし、この下之沢向変質帯においては、CoはNiにほぼ伴っておりCuとの随伴はみとめられない。

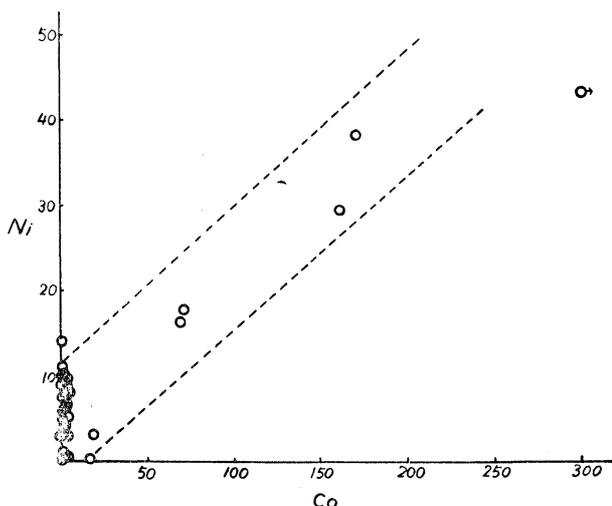
第3表に示すように、Co・Ni・Cuの各イオンの結晶化学的性質は近似しているが、黒鉱々床のような熱水性鉱床変質帯の場合においては、各元素間の随伴は変質場の条件によって、主にイオン半径に左右される場合と、イオン半径よりむしろイオン化ポテンシャルに左右される場合とがあるように思われる。

なお立石鉱床変質帯においては、CoはGaと比較的随伴しており、Coは Co^{+3} の形で Ga^{+3} に伴うことについて先に報告したが、この変質帯ではこのような事実はみられない。

つぎにPbについては、さきに述べたように、今迄に報告した他の黒鉱々床変質帯の場合よりかなり低濃度である。これは今迄に報告したものは鉱体にごく近い距離にある場所より採取した試料についての結果であり、これに対し、この変質帯の場合は鉱体よりかなり離れており、当然Pbの濃度は低くなるものと考えられる。しかし、たとえ鉱体から離れていても、もし近くに潜在鉱体があれば、Pbなどはかなりの高濃度が期待される。さきに筆者は黒鉱々床の地学球化的探査において、Pbは有効な指示元素であることについて発表したが、この点からみると、この変質帯付近における潜在鉱体の存在は期待できないであろう。

つぎに微量元素と変質帯を構成する粘土鉱物との関係について考察してみよう。

須藤俊男ら(未発表)により、各試料における絹雲母と緑泥石の量が測定されているが、これらの構成粘土鉱物の量と微量元素との間には顕著な相関々係はみとめられない。また各試料における絹雲母と緑泥石の量比についてみると、絹雲母は緑泥石に対し、西南部より東北部でやや増す傾向がみられる(第3図参照)。しかし、この量比と微量元素との間には直接顕著な相関々係はみとめられない。通常、粘土鉱物以外の鉱物において、KとPbは結晶化学的性質の近似性により互に随伴するものであることは知られている。しかして絹雲母はKを含有する鉱物であることから、絹雲母の量とPb濃度との間にはある程度の正の比例関係が期待されるわけである。しかし、そのような事実はみられない。筆者は別に、純粋に単一種よりなる粘土鉱物について微量成分を測定しているが、その結



第2図 下之沢向変質帯におけるNiとCoの関係

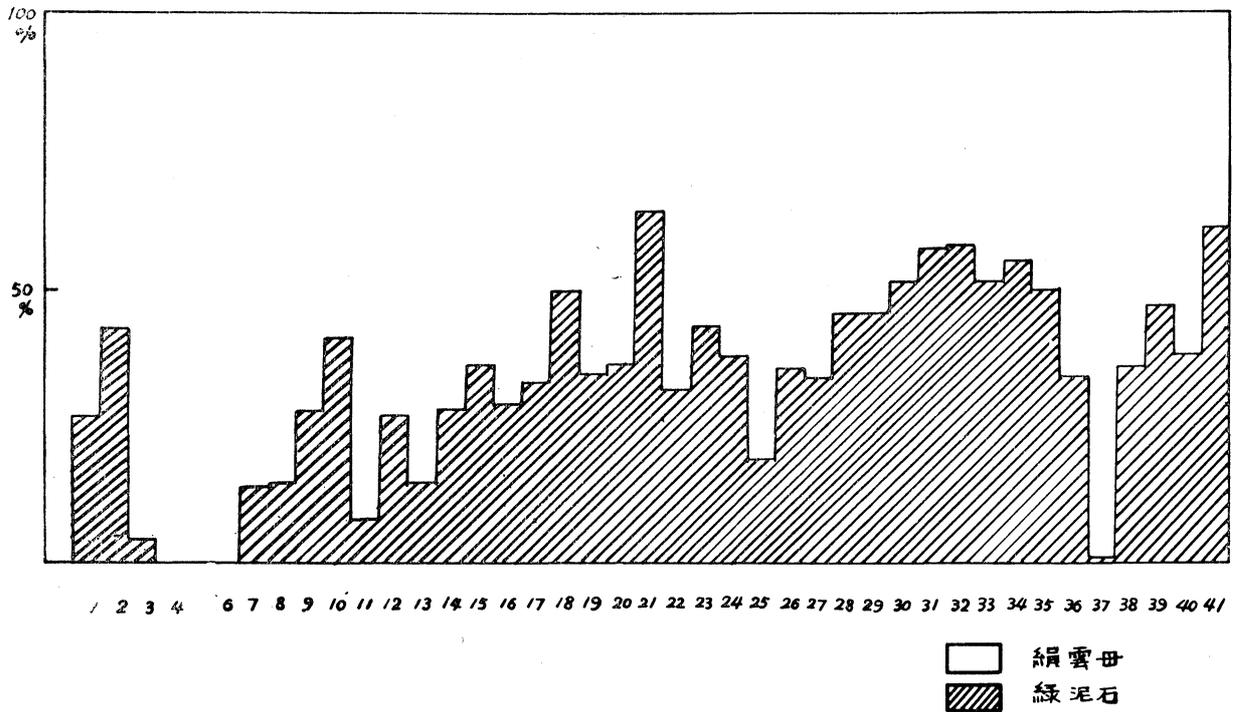
第3表 Ni, Cu, Coのイオン半径, イオン化ポテンシャル, イオンの場の強さ

	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Co ⁺²
r	0.69	0.72	0.72
I	18.2	20.3	17.4
F	26.4	23.2	24.2

r ……イオン半径 (Å) (AHRENS, 1952)

I ……イオン化ポテンシャル (ev)

F ……イオンの場の強さ (I/r)



第3図 下之沢向変質帯の各試料における絹雲母と緑泥石の量比

果、微量元素は主化学成分元素によって直接左右されないことを確かめている（未発表）。

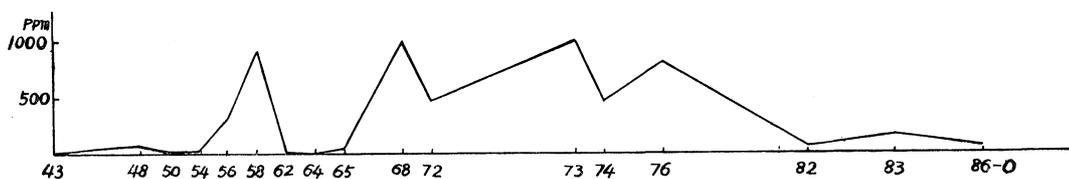
これらの事実は粘土鉱物が他の鉱物と異り、吸着性、塩基交換性が著しく、そのため初期的な鉱液・流動液などによる化学的影響を受けることのほか、二次的にもかなり化学的影響を受け易いことを示しているものと思われる。

(3) 奥之沢鉱床変質帯

奥之沢鉱床には本坑鉱体と第二東鉱体とがある。母岩はいずれも石英粗面岩質凝灰岩および石英粗面岩で、これらが粘土化と珪化を受けている。

(i) 本坑鉱体

本坑鉱体は硫化鉄鉱体（黄鉱）と銅鉱体（黒鉱）とに分けられる。硫化鉄鉱体は平坦な不規則皿状をなし、鉱石として黄鉄鉱のほかに石英と少量の重晶石を伴っている。銅鉱体は硫化鉄鉱体の中央部で不規則楕円形をなし、硫化鉄鉱体の上に来ている。鉱石は斑銅鉱・黄銅鉱・黄鉄鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱・四面銅鉱よりなる黒鉱である。この鉱体の粘土については横倉弘（1957）によって研究が行われ、主として絹雲母からなることが明らかにされている。



第4図 奥之沢鉱床本坑鉱体におけるPbの分布

第4表に示すように、Snは検出されず、Cr・Ni・Vもわずかの試料に検出されるに過ぎない。しかしPbは丁度、硫化鉄鉱体の上に位置している銅鉱体よりの試料(68-0~76-0)において、とくに高濃度となっている(第4図参照)。これは下部の硫化鉄鉱体からの影響によるものと考えられ、潜在鉱床を知る上にPbは指示元素として有効であることを示す一つの例がここにもみられる。

第4表 奥之沢鉱床本坑鉱体における微量元素 (ppm)

鉱 体 試 料	銅 鉱 体															硫化鉄鉱体		
	43-0	48-0	50-0	54-0	56-0	58-0	62-0	64-0	65-0	68-0	72-0	73-0	74-0	76-0	82-0	83-0	86-0	
Pb	44	80	28	34	340	900	44	30	65	1000	480	1000	480	800	80	170	65	
Cr	85	*	*	*	*	*	*	*	7	*	42	*	*	*	*	*	*	
V	15	*	*	*	9	11	15	*	14	*	17	*	*	*	9	*	*	
Ni	*	*	*	*	90	*	*	*	*	*	17	*	*	*	*	*	*	
Co	*	*	*	*	*	21	*	*	*	*	7	50	14	*	27	*	50	
Ga	34	50	7	46	20	32	18	30	32	12	29	8	7	15	7	12	17	
Sn	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	

*……検出限度以下

(ii) 第二東鉱体

この鉱体は主として黄銅鉱・黄鉄鉱・方鉛鉱・閃亜鉛鉱・自然銅からなる黒鉱で、変質帯は主として絹雲母からなっている。この変質帯においてもSnは検出されず、同様にCo・Niもほとんど検出されない。V・Crは大部分の試料に検出されている。

おわりにのぞみ本研究に対し御助言と御便宜をお与え下された門田重行教授・須藤俊男教授・浜口博教授・黒田六郎博士に対しあつく御礼申上げる。

第5表 奥之沢鉱床第2東鉱体の鉱体および変質帯における微量元素 (ppm)

採集場所 試 料	変 質 帯					鉱体
	05	06	08	09	26	
Pb	100	30	240	180	90	48
Cr	85	36	23	46	18	*
V	15	10	24	9	10	*
Ni	*	*	21	*	*	*
Co	*	*	*	*	*	*
Ga	60	34	50	14	11	6
Sn	*	*	*	*	*	*

*……検出限度以下

参 考 文 献

1. 石川秀雄 (1959) : 2・3の黒鉱々床変質帯における微量元素 (第3報) 鉱山地質, 9, no.35, P.150-156
2. 石川秀雄 (1959) : 2・3の黒鉱々床変質帯における微量元素 (第4報) —とくに母岩の変質過程における重金属元素の移動に関する一考察— 鉱山地質 9, no.38, P.334-339
3. 石川秀雄 (1961) : 2・3の黒鉱々床変質帯における微量元素の地球化学的様相 鹿児島大学教育学部研究紀要, 13, P.23-28
4. Ishikawa, H., Kuroda, R. & Sudo, T. (1962) : Minor elements in some altered zones of "Kuroko" (Black Ore) deposits in Japan. Eco. Geol. 57, P.785-798

5. Hamaguchi, H., Kuroda, R. & Negishi, R. (1959) : Quantitative spectrochemical determination of minor elements in silicates. *Talanta*, 3, P. 207~208
6. 横倉弘 (1957) : 青森県上北鉱山変質帯の鉱物学的知見 (要旨) 地質学雑誌, 63, no.742, P.400
7. Wilson, H. D. B. (1953) : Geology and geochemistry of base metal deposits. *Eco. Geol.* 48, no, 5, P.370~407
8. Young, G.S. (1957) : The geochemistry of cobalt. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 13, no. 1, P.28~41
9. Ahrens, L. H. (1953) : The use of ionization potentials. Part 2, Anion affinity and geochemistry. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 3, P.1~29

Summary

The Kamikita Mine locates at the central part of Aomori Prefecture, and is principal Kuroko deposit. Altered zones are developed around the Tateishi and Okunosawa deposits of the mine.

Minor elements such as lead, tin, chromium, vanadium, nickel, cobalt, gallium, titanium and manganese were determined by spectroscopic analyses of clay specimens from the altered zones.

As the result of this study the following features are summarized.

1) Lead, cobalt and gallium tend to become concentrated much more in the ore body than in the altered zone of Tateishi deposit. Vanadium and nickel concentrate in -60m level relative to 0 m and +35m levels of the deposit.

2) The geochemical association between cobalt and nickel is fairly close in the Shimonosawa-muki altered zone. However, there is no positive correlation between the distributions of minor element and clay mineral in the altered zone.

3) Lead tend to be rich in specimens from the "black ore" situated above the "yellow ore" in the Honko ore body of Okunosawa deposit.