

# 学 位 論 文

羽越地域の花崗岩体に伴う鉍床群におけるビスマス鉍物相と花崗岩系列との対応関係

2016年3月

山形大学大学院理工学研究科

五十公野 裕也

# 目次

<b>1 緒言</b>	
1.1 研究背景	1
1.2 研究地域と目的	2
<b>2 地質概要</b>	5
<b>3 各岩体に伴われる鉱床について</b>	
3.1 研究史	8
3.1.1 岩船岩体に伴う鉱床群	8
3.1.2 早田岩体に伴う鉱床群	8
3.1.3 西田川岩体に伴う鉱床群	9
3.2 鉱床概要	
3.2.1 岩船岩体に伴う鉱床群	9
3.2.2 早田岩体に伴う鉱床群	10
3.2.3 西田川岩体に伴う鉱床群	11
<b>4 研究手法</b>	
4.1 試料入手	12
4.2 分析手法	12
4.2.1 鏡下観察	12
4.2.2 EPMA による鉱物化学分析	12
4.2.3 硫黄同位体比の測定	13
4.2.4 流体包有物の分析	14
<b>5 鉱石・脈石鉱物組み合わせ</b>	
5.1 岩船岩体に伴う鉱床群	15
5.2 早田岩体に伴う鉱床群	19
5.3 西田川岩体に伴う鉱床群	23
<b>6 ビスマス鉱物の産状と化学組成</b>	
6.1 岩船花崗岩体に伴う鉱床群	25
6.2 早田岩体に伴う鉱床群	29
6.3 西田川岩体に伴う鉱床群	35
6.4 ビスマス鉱物のまとめ	39
<b>7 閃亜鉛鉱</b>	40
<b>8 Fe-Mg-炭酸塩鉱物</b>	42
<b>9 白雲母</b>	
9.1 白雲母の Mg 値	44
9.2 白雲母のフッ素量	46

<b>10</b>	硫黄同位体比	47
<b>11</b>	流体包有物と鉱床の生成温度	50
<b>12</b>	考察	
12.1	鉱化作用の酸化還元条件とビスマス鉱物相との対応関係	53
12.1.1	ビスマス鉱物相の考察	53
12.1.2	$fO_2$ (酸素 fugacity)	58
12.1.3	$fS_2$ (硫黄 fugacity)	59
12.1.4	白雲母のフッ素量	60
12.1.5	硫黄同位体比	61
12.1.6	花崗岩系列とビスマス鉱物相との対応関係のまとめ	62
12.2	各鉱床群におけるビスマス鉱物形成メカニズム	63
12.2.1	早田岩体に伴う鉱床群 (酸化的な鉱化作用)	63
12.2.2	西田川岩体に伴う鉱床群 (中間からやや酸化的な鉱化作用)	64
12.2.3	岩船岩体に伴う鉱床群 (還元的な鉱化作用)	64
12.2.4	ビスマス鉱物形成メカニズムのまとめ	65
12.3	羽越地域におけるビスマス鉱化作用	67
<b>13</b>	まとめ	68
<b>14</b>	結論	70
<b>15</b>	謝辞	71
<b>16</b>	引用文献	72

# 1 緒言

## 1.1 研究背景

金、銀、銅、鉛、亜鉛、モリブデン、錫、タングステン、ビスマスなどの金属鉱物資源は花崗岩活動と密接な関係を示す鉄鉱系鉱床、スカルン鉱床、ペグマタイト鉱床などに濃集している。花崗岩は、不透明鉱物の量比の違いから磁鉄鉱系とチタン鉄鉱系に分類されており (Ishihara, 1977)、花崗岩マグマ固結時の酸化/還元条件の相違を反映している。この酸化/還元条件の相違が、花崗岩に伴う金属鉱物資源の種類を支配している (図 1)。酸化的な磁鉄鉱系花崗岩には金、銅、モリブデン、還元的なチタン鉄鉱系花崗岩にはタングステン、錫が濃集しやすいことが知られている (Ishihara, 1981; Ohmoto, 1986; Thompson et al., 1999)。これらの金属資源の中で、ビスマスのみが、両方の花崗岩タイプに濃集している場合が多い。例えば磁鉄鉱系花崗岩に伴うビスマス鉱床として、Au-Cu スカルン鉱床 (e.g. Imai and Anan, 2000) や Pb-Zn スカルン鉱床 (e.g. Mariko et al., 1996) などが知られている。一方でチタン鉄鉱系花崗岩に伴うビスマス鉱床として、Sn-W グライゼン鉱脈鉱床 (e.g. Tanelli, 1982), 錫多金属鉱脈鉱床 (e.g. Sugaki et al., 1984) や Sn-W スカルン鉱床 (e.g. Lu et al., 2003) などが知られている。以上のようにビスマスは両方の花崗岩系列に伴われており、どちらの系列に濃集しやすいのかこれまで解明されていない。

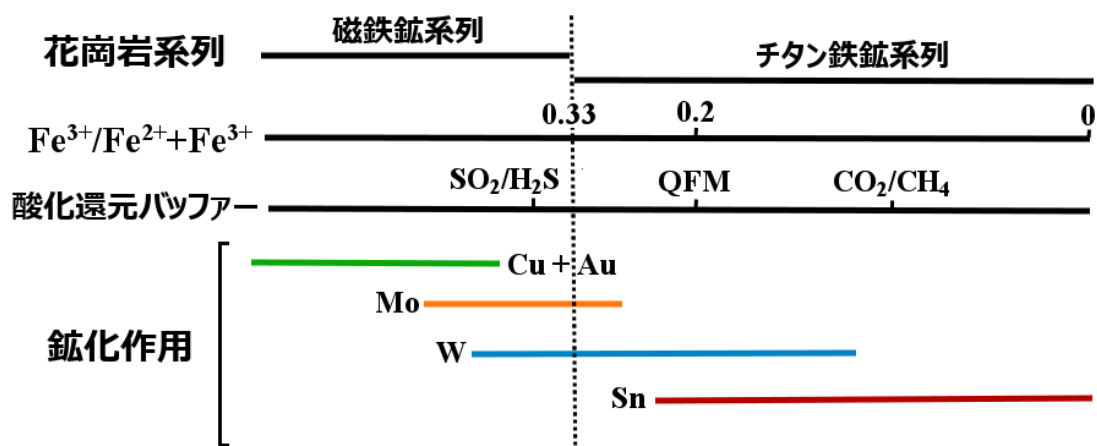


図 1 酸化/還元条件に基づく花崗岩系列と鉱化作用との関係.

(Ohmoto, 1986) を加筆修正した.

金属鉱床においてビスマスは、単体、硫化物、酸化物、炭酸塩、珪酸塩など様々な鉱物を形成して産出している。これらの鉱物の中で、酸化物や炭酸塩などは二次的に形成されたものであり、熱水活動により初生的に生成されるビスマス鉱物は、自然蒼鉛 (単体)、硫化・硫塩鉱物、テルル化鉱物、セレン化鉱物などである。自然蒼鉛 (Bi) はビスマスの単体

であり、また輝蒼鉛鉱 ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) はビスマスの硫化物であり、両者とも比較的単純な化学組成を示す。一方でビスマス硫塩鉱物は、Bi、Ag、Cu、Fe、Pb、Sb などの多種類の金属元素が結びついて構成されており、複雑な化学組成を示す。また基本的には Bi-Te-Se-S から構成されるビスマス-カルコゲン鉱物も上記の元素の比率変化により様々な化学組成を示す。ビスマス硫塩鉱物およびビスマス-カルコゲン鉱物は、天然には 50 種類以上の鉱物相が存在する。特にビスマス-カルコゲン鉱物は鉱化作用の温度、 $f\text{O}_2$ 、 $f\text{S}_2$  などの物理化学的条件に応じて、その鉱物相が変化しやすいことが指摘されている (Cook and Ciobanu, 2002; 2004; Cepedal et al., 2006)。また天然においてビスマスは、酸化数が 0 価 (自然蒼鉛) または 3 価 (輝蒼鉛鉱・硫塩鉱物) として存在する。酸化的な磁鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床と還元的なチタン鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床間では鉱化作用の  $f\text{O}_2$ 、 $f\text{S}_2$  が異なる (Burhnam and Ohmoto, 1980; Thompson et al., 1999; Sato, 2012)。このため、花崗岩および付随する鉱化作用の酸化/還元状態に応じてビスマス鉱物相が異なる可能性が高いことが予想される。しかし、ビスマス鉱物の鉱物学的な研究は個々の鉱床に限られたものが多く、花崗岩系列に対応したビスマス鉱物の鉱物学的研究はこれまで行われていなかった。

ビスマスは通常、製錬時に銅精鉱および鉛精鉱の副産物として生産されており、かつては国内の豊羽鉱山や神岡鉱山の精鉱からビスマスが生産されていた (石原, 2008)。現在でも輸入精鉱から国内製錬所でビスマスが生産されている。ビスマスは近年、毒性の強い鉛の代替材料あるいは高温超伝導体の材料として注目を浴びているが、世界的な生産量が少なく、2008 年における世界の生産量は 5800 トンである (石原, 2011)。またその約半分が中国に由来する。さらにアメリカ地質調査所の埋蔵量統計では、ビスマス資源の世界の 75 % が中国に埋蔵しているとされる (石原, 2011)。このことからビスマス資源は中国に強く依存しており、その価格が中国の政治、経済的な要因に左右される可能性が非常に高い。しかし最近になり、ベトナムの Nui Phao 鉱床やモンゴル北東部で新たなビスマスの大規模鉱床が発見されており、中国以外の国からビスマスの大規模鉱床が今後も発見される可能性が高い (石原, 2011)。したがって、ビスマス資源を効率的に探査・採掘するためには、磁鉄鉱系/チタン鉄鉱系のどちらの花崗岩系列に、どの様な鉱物相をなしてビスマスが濃集しやすいのか鉱物学、鉱床学的に明らかにする必要がある。そのためには、ビスマス鉱物相と花崗岩系列との対応関係を明らかにしなければならない。

## 1.2 研究地域と目的

環太平洋地域には、磁鉄鉱系/チタン鉄鉱系花崗岩およびそれに付随する鉱床が広く分布している (Ishihara, 1998; Sato, 2012)。特に国内の西南日本内帯では Sn-W 鉱床を伴う還元的なチタン鉄鉱系花崗岩 (関東-苗木-山陽帯) と Pb-Zn-Mo を胚胎する酸化的な磁鉄鉱系花崗岩 (白川-山陰帯) の対照的な帯状分布が見られる (Ishihara, 1977)。同時に西南日本内帯は国内でも有数なビスマス鉱化作用が伴われている (図 2) (石原, 2008)。磁鉄鉱系花崗岩に伴う

主要なビスマス鉱床地帯として、羽越帯（大張鉱山）、白川帯（神岡、中竜鉱山）、山陰帯（奥津地域のビスマス鉱床群）が知られている。一方でチタン鉄鉱系花崗岩に伴う方では、関東帯（唐沢、大鷲鉱山）、苗木帯（恵比寿鉱山）、山陽帯（生野-明延鉱山、鐘打鉱山など）が知られている（石橋, 1955; 石原, 2008）。これらの鉱床から、かつてはビスマスが採掘されていた。また一部の鉱床のビスマス鉱物については、鉱物学的な研究が行われ、三原鉱、都茂鉱、生野鉱などのビスマスの新鉱物が発見されている。しかし、現在では全ての鉱山が閉山しており、ビスマス鉱物の研究もほとんど行われていない。さらにビスマス鉱物の鉱物学的な研究に関しても不十分な点も多い。著者はこれまでに学部学生から修士課程に至るまで、羽越地域の大張鉱山のビスマス鉱物について研究してきた。

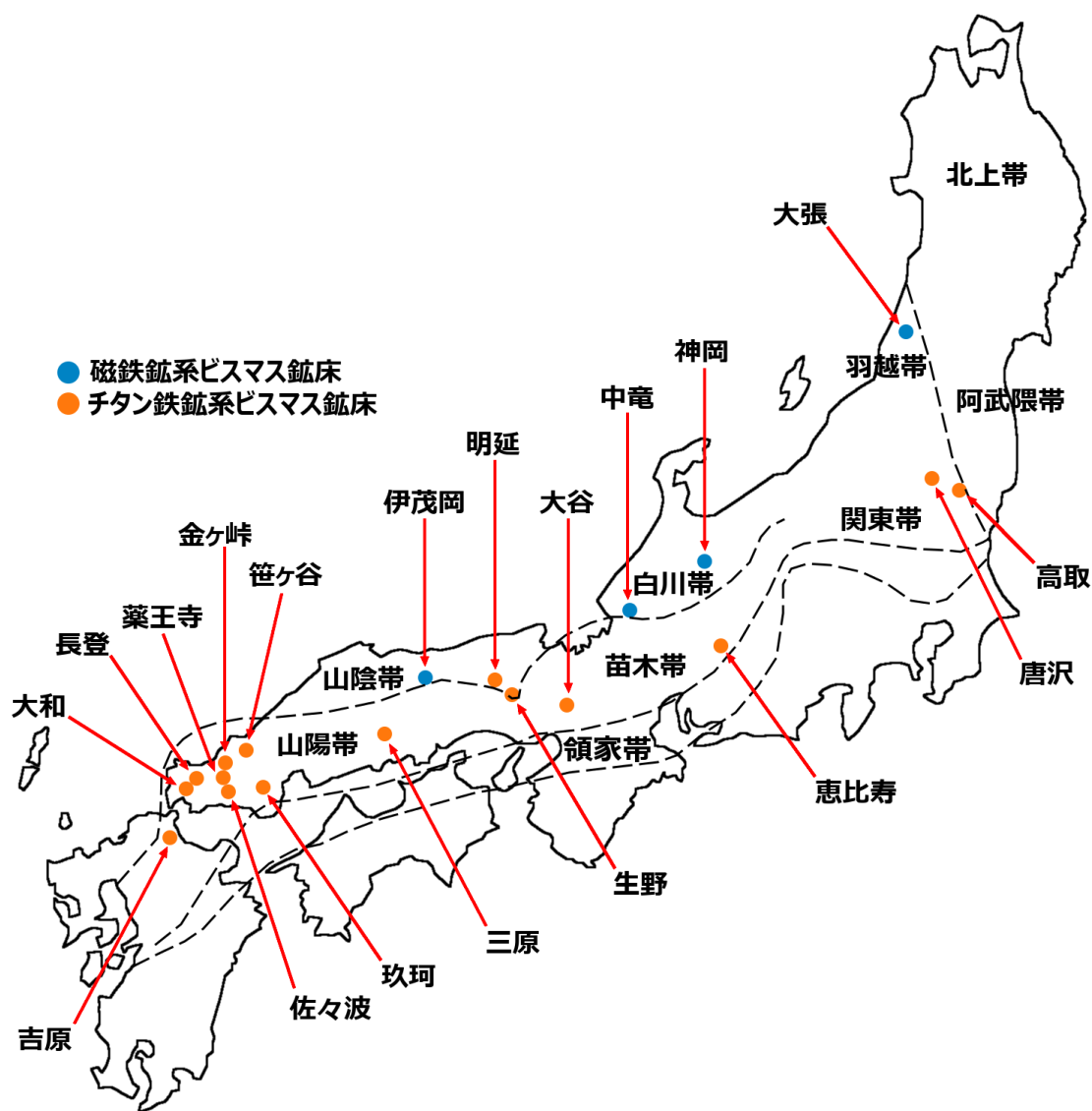


図2 西南日本内帯のビスマス鉱床分布図。  
石原ほか (1992) を加筆修正した。

大張鉍山は、山形-新潟県境にまたがる羽越地域に位置しており、古くからビスマス鉍物の産出が注目されており（渡邊, 1937; 島津ほか, 1961）、また国内有数の高品位のビスマス鉍床としても知られていた。大張鉍山をはじめ複数の高品位のビスマス鉍床が磁鉄鉍系列の早田花崗閃緑岩に胚胎している。この他に、羽越地域には **Mo-Cu-As** 鉍床を伴う中間系列の西田川花崗閃緑岩、**W-Mo-Sn** 鉍床を伴うチタン鉄鉍系列の岩船花崗岩が分布しており、花崗岩タイプが異なる3つの花崗岩体が混在している（資源エネルギー庁, 1982; 石原ほか, 1983）。西田川および岩船岩体に伴う鉍床からも著者によりビスマス鉍物が発見されており（五十公野・中島, 2015; Izumino and Nakashima, 2015）、3つの岩体に伴う鉍床群からビスマス鉍物が産出する。したがって、羽越地域はビスマス鉍物相と花崗岩系列との対応関係について研究するのに適している。そこで、本研究では岩船岩体に伴う10ヶ所の鉍床群（脇川、神徳、塩野町、高根、重石、鍋倉、能化山、金丸、観世音、大徳鉍山）、早田岩体に伴う8ヶ所の鉍床群（黒森、大広、砂川朝日、本庫、本郷、大張、早田川、八久和鉍山）、西田川岩体に伴う2ヶ所の鉍床群（福栄邨、万代鉍山）を研究対象とした。

本論文では羽越地域の3つの花崗岩体に伴う鉍床群から発見されたビスマス鉍物の産状や化学組成などの鉍物学的特徴を明らかにし、各鉍床群のビスマス鉍物相の特徴について述べる。さらに鉍化作用の酸化/還元条件を明らかにするため、閃亜鉛鉍中の **FeS** 量、白雲母および炭酸塩鉍物の **Mg** 値、白雲母のフッ素量、硫化鉍物の硫黄同位体比を分析した。また鉍床の生成温度を推定するために流体包有物を分析した。得られた結果に基づいて、鉍化作用の酸化/還元条件 ( $fO_2$ 、 $fS_2$ ) を比較、考察し、ビスマス鉍物相と花崗岩の酸化/還元条件との対応関係を明らかにする。さらに酸化/還元条件に応じたビスマス鉍物の形成メカニズムについても議論する。

## 2 地質概要

羽越地域 (図 3) は日本海に面し、東北日本の山形-新潟県境にまたがる地域である。地質構造区分に関しては、東北日本と西南日本を区分する棚倉構造線の北方延長地域にあたり、西南日本内帯に分類されている (黒田, 1963)。羽越地域の地質構造は、棚倉構造線および派生の日本国マイロナイト帯に強く規制されている。この地域には白亜紀～古第三紀にかけて活動した花崗岩類が広く分布している。基盤岩に関しては、日本国マイロナイト帯を境界にして北部には田川酸性岩類、早田岩体や西田川岩体などの白亜紀後期～古第三紀の花崗閃緑岩類が存在する。また南部には足尾帯の堆積岩類および岩船花崗岩が存在する (図 3)。さらに新第三紀系の堆積岩、火山岩および貫入岩類が広く分布しており、上記の基盤岩類を貫入または不整合に被覆している (資源エネルギー庁, 1982)。

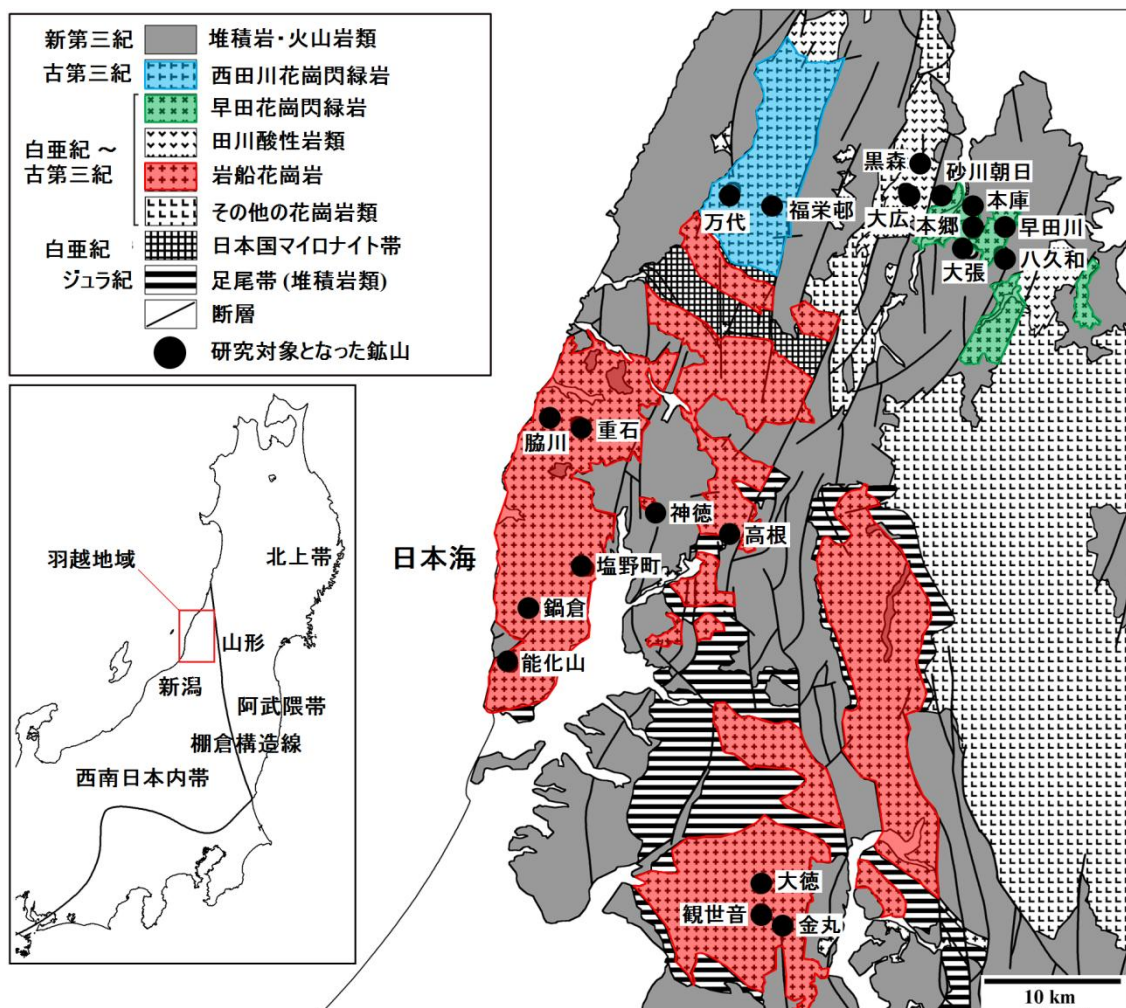


図 3 羽越地域地質図.

土谷ほか (1999) を加筆修正した.



足尾帯はジュラ紀の付加帯であり、泥質～砂質岩起源の粘板岩・砂岩・千枚岩などから構成されている。また一部は岩船花崗岩に貫入されており、熱変成によりホルンフェルス化している。特に粘板岩には多量の石墨が含まれている(菅井, 1973)。日本国マイロナイトは、足尾帯の堆積岩類および花崗岩類を原岩とするマイロナイトである(高橋, 1998)。かつては日本国-三面構造線と呼ばれていたが、現在では棚倉構造線から派生した内部剪断帯とされている(高橋, 1998)。花崗岩質マイロナイトは後に記述する岩船花崗岩と漸移関係にあるとされている。田川酸性岩類は羽越地域の北部に分布しており、花崗閃緑斑岩(貫入相)とデイサイト質溶結凝灰岩(噴出相)から構成されている(矢内ほか, 1973)。また早田・西田川花崗閃緑岩に貫入されており、熱変成を受けている。貫入相である花崗閃緑斑岩の K-Ar 年代は 53-63Ma が得られているが(今田ほか, 1992)、噴出相との関係については不明である。さらに田川酸性岩類の成因についても未だ解明されていない。

白亜紀～古第三紀の花崗岩体は花崗岩および花崗閃緑岩を主岩相としている。また数多くの花崗岩体が分布しており、早田花崗閃緑岩体、西田川花崗閃緑岩体、摩耶山花崗閃緑岩体、大泉花崗閃緑岩体、大檜原花崗閃緑岩体、岩船花崗岩体などが存在している。鉍化作用と関係している岩体は、緒言で述べたチタン鉄鉍系の岩船岩体、磁鉄鉍系の早田岩体、中間系の西田川岩体の 3 岩体である。以下 3 つの花崗岩体について、資源エネルギー庁(1982) や石原ほか(1983) の論文を中心に引用して詳細に説明する。

岩船花崗岩体は羽越地域中部～南部に広く分布しており、露出面積が 250 km<sup>2</sup> 以上にも達する(図 3)。黒雲母花崗岩および斑状黒雲母花崗岩を主岩相としているが、部分的に両雲母花崗岩、ザクロ石両雲母花崗岩が伴われる(石原ほか, 1983; 加ヶ島・志村, 2001)。また石英閃緑岩および花崗閃緑岩が上記の花崗岩中にゼノリスとして存在する。本岩体は足尾帯の堆積岩類に貫入しており、また北部では西田川花崗閃緑岩に貫入されている。帯磁率は 3 岩体の中で最も低く、チタン鉄鉍系花崗岩に属する。全岩化学組成もパーアルミナスな組成を示す。微量成分に関しては、K/Rb 比は 160 ~ 187 であり、日本のチタン鉄鉍系花崗岩類の範囲(K/Rb 比 < 250) に収まる。岩石中の Sn の含有量は 6.0 ppm であり、3 つの花崗岩体の中で最も Sn に富み、また Sn-W 鉍床を伴う苗木帯や山陽帯の花崗岩の値とほぼ一致している(石原ほか, 1983)。以上の特徴から岩船岩体は典型的なチタン鉄鉍系花崗岩に分類されている。本岩体には W-Mo-Sn 鉍床が胚胎している。本岩体は南部および北部で年代が異なり、南部における黒雲母および白雲母の K-Ar 年代は 91-71 Ma、北部における黒雲母の K-Ar 年代は 67-63 Ma である(資源エネルギー庁, 1982; 河野・植田, 1966)。また南部の塩野町鉍山産の白雲母の K-Ar 年代は 71、75 Ma であり、鉍化作用が本岩の貫入と関連していると考えられている(資源エネルギー庁, 1982)。岩船花崗岩体のみ地球化学的な研究が行われ、その成因について志村ほか(2002) で議論されており、岩体形成モデルが示されている。

早田花崗閃緑岩は研究地域の北東部に 30 km<sup>2</sup> 以下の小規模な岩株として分布しており、露出面積は 3 岩体の中で最も小さい。主として角閃石黒雲母花崗閃緑岩からなり、局所的に黒雲母花崗岩が伴われる。本岩体は田川酸性岩類に貫入しており、接触部近くでは同岩

のゼノリスを多く含んでいる (今田・大場, 1992)。他の花崗岩体との貫入関係は不明である。帯磁率は3つの花崗岩体の中で最も高く、磁鉄鉱系花崗岩に属する (石原ほか, 1983)。全岩化学組成はメタアルミナスを示す。本岩体には Au-Cu-Pb-Zn-Bi-Mo-As 鉱床が胚胎している。本岩体における黒雲母の K-Ar 年代は 66-59 Ma である。また大張鉱山産の白雲母の K-Ar 年代は 61, 63 Ma を示すため、鉱化作用が本岩の貫入と関連していると考えられている (資源エネルギー庁, 1982)。本岩体の成因については議論されていない。

西田川花崗閃緑岩は研究地域の北部に 70 km<sup>2</sup>以上にわたって露出している。角閃石黒雲母花崗閃緑岩および黒雲母花崗閃緑岩から構成されている。北部は田川酸性岩類などの火成岩、南部は岩船花崗岩や日本国片麻岩と接している。また南部においては岩船花崗岩を貫入しており、一部は同岩を捕獲している (今田・大場, 1992)。帯磁率はチタン鉄鉱系花崗岩に属する値を示すが、磁鉄鉱が含まれるため、典型的なチタン鉄鉱系花崗岩よりも高い値を示す。全岩化学組成はメタアルミナスな組成を示す。微量成分に関しては、K/Rb 比は 276 であり、日本のチタン鉄鉱系花崗岩類の範囲 (K/Rb 比 < 250) よりも高い。岩石中の Sn の含有量は 1.1 ppm であり、3岩体の中で最も Sn に乏しい。全岩硫黄同位体比は+0.6 ‰ を示しており、磁鉄鉱系花崗岩とチタン鉄鉱系花崗岩の中間的な値を示す。(Sasaki and Ishihara, 1979)。鉱化作用に関しては、Mo-Cu-As 鉱化作用が見られ、W や Sn を全く伴わない。以上の特徴から、西田川岩体は典型的なチタン鉄鉱系花崗岩に属せず、逆に磁鉄鉱系花崗岩の特徴を示すことから、磁鉄鉱系花崗岩とチタン鉄鉱系花崗岩の中間に属すると考えられる (石原ほか, 1983)。本岩体における黒雲母 K-Ar 年代は 63-54 Ma を示し、3岩体の中で最も若い年代を示している (資源エネルギー庁, 1982)。早田岩体同様に、西田川岩体の成因についても議論されていない。

新第三系は中新世～鮮新世の堆積岩類 (泥岩・砂岩・礫岩・火砕岩)、火山岩類 (流紋岩・安山岩・玄武岩)、および貫入岩類 (花崗閃緑岩・石英斑岩) から構成されている。下位層は基盤岩である花崗岩類や足尾帯の堆積岩類を不整合に覆っている。特に鳴海山および葡萄山地周辺では堆積盆が発達しており、Cu-Pb-Zn 鉱床 (大泉・葡萄) や Au-Ag 鉱床 (大沢・大毎) など多数の浅熱水性鉱脈鉱床が胚胎している。新第三紀の火山性熱水活動により形成されたと考えられている (資源エネルギー庁, 1982)。

### 3 各岩体に伴われる鉍床について

#### 3.1 研究史

羽越地域の3岩体に伴う鉍床群に関して、これまでに地質鉍床や鉍石鉍物の研究が行われてきたが、研究そのものが比較的少ない。また古い時代(昭和中期頃)の研究が多く、今では全ての鉍山が閉山しているため、最先端の分析装置を用いた研究がほとんど存在しない。したがって個々の鉍床の鉍化作用について詳細に検討した論文もない。羽越地域全体の地質および鉍床については資源エネルギー庁(1982)によりある程度網羅されており、さらに花崗岩系列と鉍化作用との関係について石原ほか(1983)により指摘されている。以下、岩体ごとに鉍床の研究史について述べる。

##### 3.1.1 岩船岩体に伴う鉍床群

本鉍床群の地質鉍床を研究した論文は少なく、辰見(1945)などの戦時中の鉍床調査報告書や、佐藤・門田(1961)などの戦後のウラン調査報文が数例存在する程度である。例外的に日本最大級のペグマタイト鉍床である金丸鉍山に関しては、これまで多くの研究が行われてきた。地質鉍床については岩生(1947)および上野(1967)で報告された。Nambu et al.(1997)ではペグマタイトの岩石鉍物化学的な特徴が報告された。Ishihara et al.(1998)では酸素・水素同位体比を用いたペグマタイトの生成温度および冷却史について議論された。しかし、W-Mo-Sn 鉍化作用について議論した論文は全く存在しない。各鉍床の大まかな概要については中本(1954)、辰見(1954)、資源エネルギー庁(1982)、石原ほか(1983)等で述べられている。最近になり鍋倉鉍山をはじめ10ヶ所の鉍床からビスマス鉍物が著者により初めて発見され、鉍物学的に記載された(Izumino and Nakashima, 2015)

##### 3.1.2 早田岩体に伴う鉍床群

本岩体に伴う鉍床群に関する先行研究は最も多い。全般的な地質および鉍床の概要について竹内ほか(1952)、島津ほか(1961)、資源エネルギー庁(1982)で述べられている。特に大張鉍山産のビスマス鉍物については、これまで多くの研究が行われてきた。渡邊(1937; 1938a; 1938b; 1938d)の研究では、顕微鏡観察によるビスマス鉍物の産状が明らかにされ、教科書等で有名な斑銅鉍-黄銅鉍-ウィチヘン鉍のラメラ共生が報告された。さらにこのラメラ共生については荻木(1949a, 1949b)による実験的な研究が行われ、高温で1相の固溶体を形成することが報告された。またラメラ状のウィチヘン鉍については後の研究で、EPMAにより同定された(荻木ほか, 1974)。この他、大張鉍山の鉍化作用については高岡(1969)で簡単に議論された。しかし、大張鉍山のビスマス鉍物および鉍化作用に関する研究が不十

分であることから、著者の修士課程における研究対象となった。その結果、数多くのビスマス鉱物が発見され、中には国内で産出が初めてとなるマコビッキ鉱やホドルサ鉱などの珍しい鉱物も含まれていた (Izumino et al., 2013; 2014)。大張鉱山以外にの鉱山については、鉱物学的な研究がほとんどなく、唯一、王者峰鉱山産のビスマス鉱物や方輝銅鉱などの二次鉱物が渡辺 (1938c)、竹内・南部 (1954) で記載されたのみであった。最近になり著者により早田岩体に伴う幅広い鉱床のビスマス鉱物が鉱物学的に再検討され、ビスマス鉱物相が詳細に明らかにされた (五十公野・中島, 2014)。

### 3.1.3 西田川岩体に伴う鉱床群

本岩体に伴う鉱床群の地質鉱床や鉱化作用に関する研究はこれまで全く行われていなかった。鉱床の概略についても山形県 (1977) や資源エネルギー庁 (1982) で簡単に述べられている程度である。最近になり福栄邨鉱山産からビスマス鉱物が著者により初めて発見された (五十公野・中島, 2015)。

## 3.2 鉱床概要

### 3.2.1 岩船岩体に伴う鉱床群

岩船花崗岩体に伴う金属鉱床は W-Mo-Sn 鉱化作用で特徴づけられ、鍋倉鉱山など一部の鉱床に Cu が伴われている。試掘程度のもを含めて 15 ヶ所程度の鉱床が知られているが、金丸鉱山を除きいずれも小規模である。粗鉱生産量に関する記録がほとんど残っていないため、正確な鉱量については不明である。本研究では試料入手の関係から、脇川、重石、神徳、高根、鍋倉、塩野町、能化山、大徳、観世音、金丸鉱山を研究対象とした (表 1)。金丸鉱山を除く全ての鉱床が石英を脈石とする鉱脈型鉱床であるが、金丸鉱山のみ国内最大級のペグマタイト鉱床である。また前者では、鉱脈と母岩との境界付近にグライゼン変質が特徴的に発達している。主な鉱石鉱物は、輝水鉛鉱、鉄マンガン重石、錫石であり、一部に少量の黄銅鉱、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱などが伴われる (資源エネルギー庁, 1982; 石原ほか, 1983)。金丸鉱山は主としてカリ長石-石英-黒雲母からなるペグマタイト鉱床であり、局所的に輝水鉛鉱や鉄マンガン重石が伴われる (上野, 1967)。

本鉱床群の歴史は比較的新しく、大正時代以降に鉱床が発見されている。モリブデンやタングステンは軍需産業の戦略物質であることから、金丸鉱山を除く全ての鉱床が大東亜戦争中 (1941-1945) に国策で稼働された。そのため、ほとんどの鉱山が終戦と同時に休山している。終戦後も稼働された鉱床は、岩船地域で比較的規模が大きい鍋倉および塩野町鉱山である。しかし、両鉱山とも鉱量が少なく、昭和 30 年代半ばには閉山している。金丸鉱山は昭和 19 年に発見され、例外的に戦後中心に開発され、最近 (平成の半ば頃) まで稼働されていた。現在では金丸鉱山をはじめ全ての鉱山が閉山している。

表 1 岩船岩体に伴う鉍床群の概要

鉍床名	鉍床タイプ	生産量 (t)	品位 (%)	稼行期間	引用
脇川	Mo-(W)-(Sn) 鉍脈	不明	Mo 1.6, W 1.5	1941-1945	1
重石	W-Mo-(Sn) 鉍脈	不明	W 16.5	1941-1945	1
神徳	Mo-Sn-(W) 鉍脈	不明	不明	1944-1945	1
高根	Mo-(W) 鉍脈	不明	W 0.3	1943-1945	1
鍋倉	W-Mo-(Sn) 鉍脈	W 精鉍 2.4 (1953)	W 3.3	1940-1955	1, 3
塩野町	W-Mo 鉍脈	W 精鉍 0.2 (1953)	W 0.1-2.0, Mo 0.1-0.2	1944-1950	1, 3
能化山	W-(Mo) 鉍脈	不明	W 0.5-2	1940-?	1, 2
大徳	W-Sn 鉍脈	不明	W 0.5-2	1943-1945	2
観世音	W-Sn 鉍脈	不明	W 0.3	1936-1945	2
金丸	W-Mo ペグマタイト	W 精鉍 2.8 (1953)	不明	1947-2003	2, 3

引用文献: 1 資源エネルギー庁 (1982); 2 石原ほか (1983); 3 新潟県 (1955)

### 3.2.2 早田岩体に伴う鉍床群

早田岩体に伴う金属鉍床群は Cu-Pb-Zn-Bi-Mo 鉍化作用で特徴づけられ、大張など一部の鉍床に Au, Ag が伴われている。鉍床の大半が早田岩体内に胚胎しているが、黒森、大広など一部の鉍床は田川酸性岩類にも達しており、早田岩体内部に胚胎する鉍床と同様の熱水系により形成されたと考えられている (資源エネルギー庁, 1982)。全部で約 15 ヶ所程度の鉍床が存在しているが、その多くが試掘程度の規模であり、本格的に稼行した鉍山は大張鉍山などの一部の鉍床に限られている。また鉍量については、本鉍床群の最大規模である大張鉍山の粗鉍量が 15,000 トン (表 2) であり、国内の主要鉍床と比較して小規模である。本研究では試料入手の関係から、黒森、大広、砂川朝日、本庫、本郷、大張、早田川、八久和鉍山を研究対象とした (表 2)。

鉍床のタイプとしては、鉍染型と鉍脈型が存在する (竹内ほか, 1952)。前者は、著しく白雲母化した変質母岩中に鉍石鉍物が鉍染するタイプであり、黒森、大広、朝日、本庫、本郷、大張、早田川鉍山がこのタイプに属する。後者は石英を脈石とした鉍脈型鉍床であり、八久和鉍山がこのタイプに属する。主な鉍石鉍物は、黄銅鉍、斑銅鉍、安四面銅鉍、ピスマス硫塩鉍物、閃亜鉛鉍、方鉛鉍、輝水鉛鉍、黄鉄鉍、硫砒鉄鉍である (島津ほか, 1961; 資源エネルギー庁, 1982)。また Cu や Pb の硫化鉍物を主体とした鉍化作用で特徴づけられる。

本鉍床群で一番古い八久和鉍山は江戸時代中期頃に開発されたと伝えられているが、それ以外の鉍山は比較的新しく、本格的に開発されたのは昭和初期以降である。特に多くの鉍山が昭和 10 年代～30 年代にかけて断続的に稼行または試掘されたが、鉍量が少ないため長続きしなかった。昭和 46 年の大張鉍山の休山を最後に、現在では全ての鉍山が閉鎖されている (山形県, 1977)。

表 2 早田岩体に伴う鉱床群の概要

鉱床名	鉱床タイプ	生産量 (t)	品位 (%)	稼行期間	引用
黒森	Cu-As-(Bi) 鉱染	不明	Cu 2.5, Bi 0.2	?-1957	1
大広	Cu-Pb-Zn-Bi-Mo 鉱染	不明	不明	不明	1
砂川朝日	Cu-Pb-Zn-Bi 鉱染	精鉱 50 (1949-1952)	Cu 3-14, Bi 1.04	1949 -1952	1
本庫	Cu-Bi-Mo 鉱染	不明	不明	不明	1
本郷	Cu-Bi-(Mo) 鉱染	粗鉱 70-80	Cu 10-20	1939-1940	1
大張	Au-Ag-Cu-Bi-(Mo) 鉱染	粗鉱 15,000 (1936-1966)	Cu 10-15, Bi 2-5	1936-1966	1
早田川	Mo-(Cu)-(Bi) 鉱染	不明	不明	不明	1
八久和	Cu-Mo-(Bi) 鉱脈	粗鉱 200 (1936-1938)	Cu 10-25	1936-1945	1

引用文献: 1 資源エネルギー庁 (1982)

### 3.2.1 西田川岩体に伴う鉱床群

西田川岩体に伴う金属鉱床は Mo または Cu-As を主体とする鉱脈鉱床であるが、前二者と比較して鉱床数が少なく、6ヶ所程度しか知られていない。また本格的に稼行された福栄郵便鉱山を除き、いずれも試掘程度の規模であり、現在では痕跡が残っていない鉱山も多い。本研究では試料入手の関係から、福栄郵便および万代鉱山を研究対象とした (表 3)。福栄郵便鉱山は輝水鉛鉱-石英脈からなり、単純なモリブデン鉱化作用を示す (資源エネルギー庁, 1982)。また羽越地域で最大のモリブデン鉱床であり、戦前から戦時中 (1939-1945) にかけて軍需目的のためにモリブデンが採掘された。終戦後、昭和 26 年から再び稼行されたが、1 年足らずで閉山した (山形県, 1977)。

万代鉱山は硫鉄鉄鉱-黄銅鉱-石英脈からなる鉱脈鉱床である。大正時代から昭和初期にかけて断続的に探鉱されたが、有望な鉱床に当たらず本格的な採掘には至らなかった (山形県, 1977)。

表 3 西田川岩体に伴う鉱床群の概要

鉱床名	鉱床タイプ	生産量 (t)	品位 (%)	稼行期間	引用
福栄郵便	Mo 鉱脈	Mo 粗鉱 1,081	Mo 1.0	1939-1945	1
万代	Cu-As 鉱脈	不明	不明	1947-1948	1

引用文献: 1 資源エネルギー庁 (1982)

## 4 研究手法

### 4.1 試料入手

ビスマス鉱物は鉱脈全体に産出するのか、それとも鉱脈の局所的な部分に産出するのか不明であり、また現在では坑道内でビスマス鉱物の産状を直接知ることができない。したがって、現存する幅広いタイプの鉱石を観察してビスマスの産状を確かめなければならない。そこで、本研究では幅広いタイプの鉱石を観察するために、様々なルートを利用して鉱石試料を入手した。鉱山跡のズリからの採取、複数の元従業員からの鉱石の寄付、山形大学理学部および東京大学附属博物館所蔵試料の借用から鉱石試料を入手した。

### 4.2 分析手法

#### 4.2.1 鏡下観察

鉱石試料から小型チップを作成し、ポリエステル系樹脂で固めた後に、表面研磨を行って研磨片を作成した。最終的にはダイヤモンド研磨を行い、表面を平滑に仕上げた。完成した研磨片を反射顕微鏡を用いて鉱石鉱物・脈石鉱物を同定した。中でもビスマス鉱物については細かな産状や共生関係まで観察した。

#### 4.2.2 EPMA による鉱物化学分析

ビスマス鉱物、閃亜鉛鉱、炭酸塩鉱物、白雲母の化学組成を明らかにするために EPMA を用いて定量分析を行った。使用機器は山形大学理学部 EPMA 室設置の日本電子製 JXA-8600M 波長分散型 EPMA を使用した。分析試料は、ダイヤモンド研磨を行った研磨片に炭素蒸着したものを使用した。分析条件および標準試料は分析対象となる鉱物ごとに異なるので、以下に各鉱物の分析条件および標準試料を示す。

分析条件

(1) ビスマス鉱物

標準試料	CuFeS <sub>2</sub> (CuK $\alpha$ ), CuFeS <sub>2</sub> (FeK $\alpha$ ), GaAs (AsL $\alpha$ ), Ag (AgL $\alpha$ ), Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (SbL $\alpha$ ), ZnS (ZnK $\alpha$ ), PbS (PbM $\alpha$ ), Cd (CdL $\alpha$ ), Bi (BiL $\alpha$ ), Se (SeL $\alpha$ ), Te (TeL $\alpha$ ), CuFeS <sub>2</sub> (SK $\alpha$ )
加速電圧	20 kV
試料電流	2.0×10 <sup>-8</sup> A
ビーム径	1 $\mu$ m
補正法	ZAF

## (2) 閃亜鉛鉱

標準試料	CuFeS <sub>2</sub> (CuK $\alpha$ ), CuFeS <sub>2</sub> (FeK $\alpha$ ), ZnS (ZnK $\alpha$ ), Cd (CdL $\alpha$ ), MnO (MnK $\alpha$ ), CuFeS <sub>2</sub> (SK $\alpha$ )
加速電圧	15 kV
試料電流	2.0×10 <sup>-8</sup> A
ビーム径	1 $\mu$ m
補正法	ZAF

## (3) 炭酸塩鉱物

標準試料	Ca (CaK $\alpha$ ), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeK $\alpha$ ), MgO (MgK $\alpha$ ), MnO (MnK $\alpha$ ), Sr (SrL $\alpha$ )
加速電圧	15 kV
試料電流	1.5×10 <sup>-8</sup> A
ビーム径	1 $\mu$ m
補正法	ZAF

## (4) 白雲母

標準試料	SiO <sub>2</sub> (SiK $\alpha$ ), TiO <sub>2</sub> (TiK $\alpha$ ), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AlK $\alpha$ ), Ca (CaK $\alpha$ ), Na (NaK $\alpha$ ), K (KK $\alpha$ ), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeK $\alpha$ ), MgO (MgK $\alpha$ ), MnO (MnK $\alpha$ ), Ba-bearing silicate glass (BaL $\alpha$ ), NaCl (ClK $\alpha$ ) and CaF <sub>2</sub> (FK $\alpha$ )
加速電圧	15 kV
試料電流	1.3×10 <sup>-8</sup> A
ビーム径	5 $\mu$ m
補正法	ZAF

### 4.2.3 硫黄同位体比の測定

硫化鉱物の硫黄同位体比は山形大学理学部で分析することができないため、大張鉱山以外の硫化鉱物の硫黄同位体比については、筑波大学生命環境科学研究科へ赴き以下の手順で分析した。また大張鉱山の硫化鉱物については Actlabs 社へ外注して硫黄同位体比を分析した。

#### (1) 鉱物分離

初めに鉱石を鉄鉢で粉碎し、砂状にした。次に双眼実体顕微鏡を用いて分析対象となる硫化鉱物をピンセットを用いて分離した。この際、コンタミネーションを防ぐために、他の鉱物粒子が付着していないか確認しながら分離した。さらに分離し終えた鉱物粒子をメノウ乳鉢を用いて粉末にした。粉末にした試料をガラス瓶に入れて保存した。この作業は



山形大学理学部で行った。

## (2) 試料作製

筑波大学生命環境科学研究科のクリーンルームで試料作製を行った。ガラス瓶から試料を取り出し、各鉱物に含まれる硫黄の量が 30  $\mu\text{g}$  になるように、黄銅鉱 86  $\mu\text{g}$ 、黄鉄鉱 56  $\mu\text{g}$ 、閃亜鉛鉱 91  $\mu\text{g}$ 、四面銅鉱 113  $\mu\text{g}$ 、硫砒鉄鉱 152  $\mu\text{g}$  を電子天秤で量り取った。量り取ったものを錫カプセルに入れ、さらに 200  $\mu\text{g}$  の五酸化二バナジウムを追加して密封した。1 試料につき 3 個の測定試料を作成した。

## (3) 硫黄同位体比の測定

作成した測定試料を筑波大学生命環境科学研究科設置の Isoprime 製 IsoPrime-TM 安定同位体比質量分析計で、Maruoka et al. (2003) に従って硫黄同位体比を分析した。分析する際、最初に標準試料 (IAEA-S-1, IAEA-S-3) を測定し、次に測定試料を分析した。1 試料につき 3 個の試料を分析し、その分析結果を平均化したものを分析値とした。分析誤差は $\pm 0.2\%$  (1 $\sigma$ ) である。

### 4.2.4 流体包有物の分析

鉱床の生成温度を推定するために、石英中に含まれる流体包有物の加熱冷却実験を行った。流体包有物の実験では両面研磨片を測定試料として使用した。両面研磨片は、研磨片のもう片方を研磨して作成し、またその厚さを約 0.1 mm 程度に調整した。山形大学理学部応用地学実験室設置の Fluid inc 社製 USGS 型加熱冷却台を用いて加熱冷却実験を行った。再現精度は加熱が $\pm 2^\circ\text{C}$ 、冷却が $\pm 0.1^\circ\text{C}$  である。

## 5 鉱石・脈石鉱物組み合わせ

### 5.1 岩船岩体に伴う鉱床群

#### 鉱石鉱物

岩船岩体に伴う鉱床群の鉱石は、鉱石鉱物を含有する石英脈である (図 4-A)。金丸鉱山においてもペグマタイト中の石英塊に鉱石鉱物が産出している。また石英脈の周辺の母岩はグライゼン変質を受けている場合が多い (図 4-B)。主要な鉱石鉱物は輝水鉛鉱、鉄マンガン重石および錫石である。これらのほかに少量の黄銅鉱、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、硫砒鉄鉱、磁硫鉄鉱、灰重石、自然蒼鉛、輝蒼鉛鉱、ビスマス硫塩鉱物、ビスマス-カルコゲン鉱物が伴われる (表 4)。また輝水鉛鉱を除く黄銅鉱や黄鉄鉱などの硫化鉱物の総量は少なく、早田岩体に伴う鉱床群と比較して乏しい。

表 4 鉱物組み合わせ (岩船岩体に伴う鉱床群)

鉱床名	鉱石鉱物	脈石鉱物
脇川	輝水鉛鉱, 鉄重石, 錫石, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛鉱, コサラ 鉱, リリアン鉱, インゴダ鉱, 黄銅鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛 鉱, 黄鉄鉱, 硫砒鉄鉱	石英, 白雲母, 菱鉄鉱, 緑泥石
重石	輝水鉛鉱, 鉄重石, 錫石, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛鉱, コサラ 鉱, リリアン鉱, カニツァロ鉱, パボン鉱, ホセ鉱 A, 黄 銅鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 黄鉄鉱	石英, 白雲母, 菱鉄鉱, 緑泥石, 黒雲母
高根	輝水鉛鉱, リリアン鉱, 黄銅鉱, 閃亜鉛鉱, 磁硫鉄鉱, 黄鉄鉱	石英
鍋倉	輝水鉛鉱, 鉄重石, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛鉱, 硫テルル蒼鉛 鉱, 黄銅鉱, 閃亜鉛鉱, 磁硫鉄鉱, 黄鉄鉱	石英, 白雲母, 菱鉄鉱, 緑泥石, 黒雲母
塩野町	輝水鉛鉱, 鉄重石, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛鉱, 黄銅鉱, 閃亜鉛 鉱, 磁硫鉄鉱, 黄鉄鉱	石英, 白雲母, 菱鉄鉱, 鉄礬柘榴 石
能化山	鉄重石, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛鉱, 生野鉱, 黄銅鉱, 磁硫鉄 鉱, 黄鉄鉱	石英, 白雲母, 方解石
大徳	鉄重石, 輝蒼鉛鉱, リリアン鉱, カニツァロ鉱, 黄銅鉱, 磁硫鉄鉱, 黄鉄鉱	石英
観世音	鉄重石, 錫石, グスタフ鉱, 黄銅鉱, 閃亜鉛鉱, 磁硫鉄 鉱, 黄鉄鉱	石英, 白雲母
金丸	輝水鉛鉱, 鉄重石, 灰重石, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛鉱, ホセ鉱 A, ホセ鉱 B, 黄銅鉱, 磁硫鉄鉱, 黄鉄鉱	石英, 白雲母, カリ長石, 黒雲母, 緑泥石, 方解石, 鉄礬柘榴石

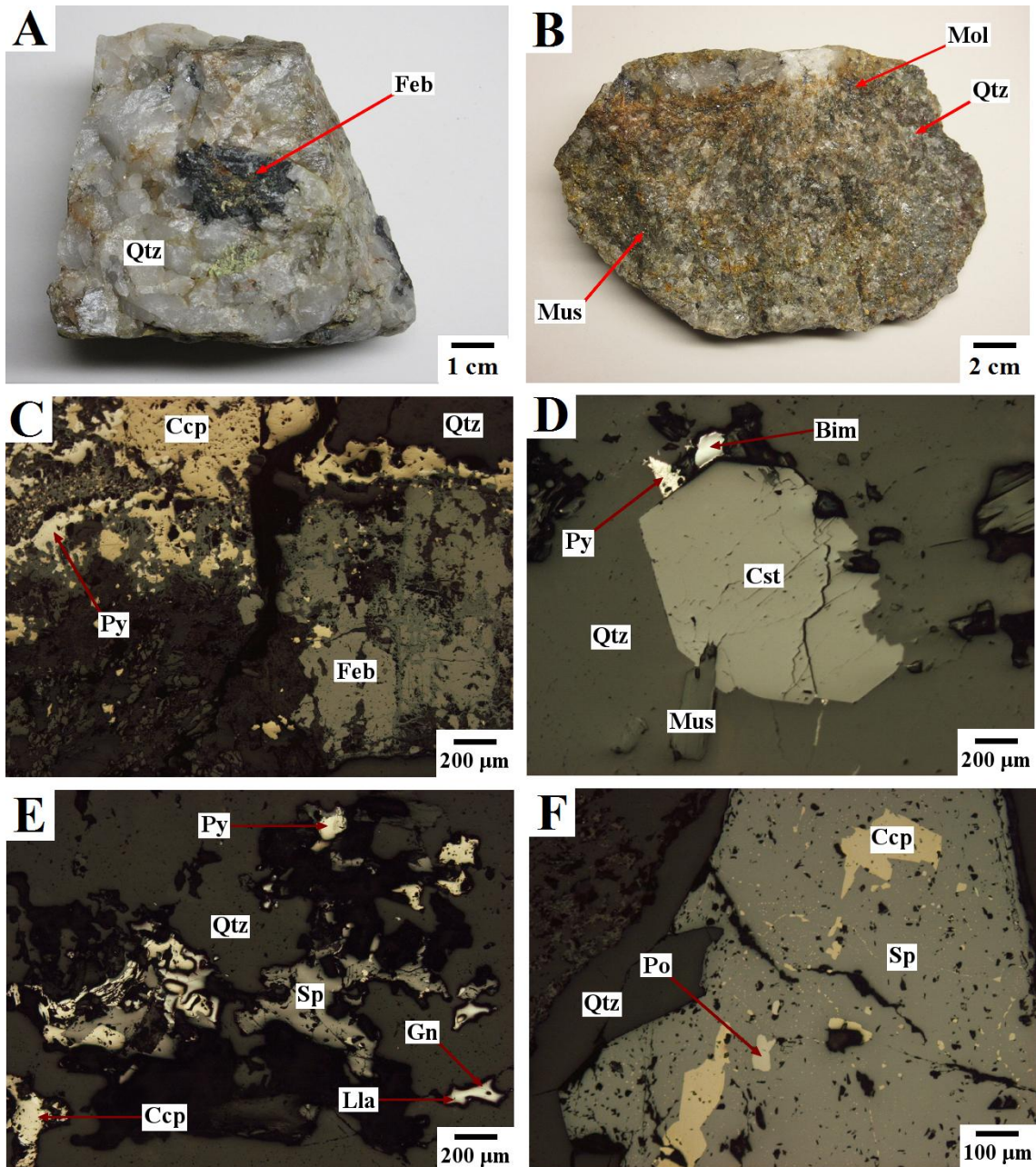


図4 鉱石鉱物の産状 (岩船岩体に伴う鉱床群): A 石英脈中の鉄マンガン重石 (重石鉱山). B グライゼン変質を伴う輝水鉛鉱-石英脈 (神徳鉱山). C 黄銅鉱, 黄鉄鉱に交代される鉄重石 (鍋倉鉱山). D 自形結晶を示す錫石 (脇川鉱山). E 末期ステージに生成した黄銅鉱, 黄鉄鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱の産状 (重石鉱山). F 閃亜鉛鉱中の磁硫鉄鉱 (高根鉱山).

図4~9の鉱物名略一覧: Aik アイキン鉱, Apy 硫砒鉄鉱, Bi 自然蒼鉛, Bim 輝蒼鉛鉱, Bn 斑銅鉱, Cal 方解石, Ccp 黄銅鉱, Chl 緑泥石, Cos コサラ鉱, Cst 錫石, Dol 苦灰石, Emp エンプレクト鉱, Feb 鉄マンガン重石, Gn 方鉛鉱, JoA ホセ鉱A, Kfs カリ長石, Lla リリアン鉱, Mgs 菱苦土鉱, Mol 輝水鉛鉱, Mus 白雲母, Po 磁硫鉄鉱, Py 黄鉄鉱, Qtz 石英, Sid 菱鉄鉱, Sp 閃亜鉛鉱, Ttd 硫テルル蒼鉛鉱, Ttr 安四面銅鉱, Wit ウィチヘン鉱.

鉄マンガン重石は石英中に長柱状の自形結晶として産出しており (図 4-A)、大きいもので長さ 5 cm にも達する。また末期生成の硫化鉱物に交代される場合が見られる (図 4-C)。輝水鉛鉱は石英中に葉片状または湾曲した柱状結晶をなしており (図 4-B)、最大で 1.5cm に達する。錫石は石英中に短柱状の自形結晶として産出する (図 4-D)。錫石は輝水鉛鉱や鉄マンガン重石と比較して産出量は少ないが、観世音鉱山などでは主要な鉱石鉱物として産出する。黄鉄鉱は立方体の自形または他形として石英脈中に散在している。黄銅鉱は石英中に塊状ないし不定形をなし、黄鉄鉱や閃亜鉛鉱など他の硫化鉱物と共生することが多い (図 4-E)。閃亜鉛鉱は方鉛鉱や黄鉄鉱とともに末期生成の硫化鉱物集合体として産出するが多い (図 4-E)。また一部の閃亜鉛鉱中に黄銅鉱病変が見られる。方鉛鉱は閃亜鉛鉱と同様な産状を示す場合 (図 4-E) が多いが、量的には閃亜鉛鉱よりも少ない。またコサラ鉱やリリアン鉱などのビスマス硫酸鉱物と共生するが多い。磁硫鉄鉱は閃亜鉛鉱または黄鉄鉱中に不規則粒子として産出するが (図 4-F)、黄鉄鉱と比較してその産出量は少ない。硫砒鉄鉱は脇川鉱山のみから見出され、石英中に塊状をなし、少量の黄鉄鉱と共生している。灰重石は金丸鉱山のみから見られ、自形の鉄マンガン重石を交代して産出している。

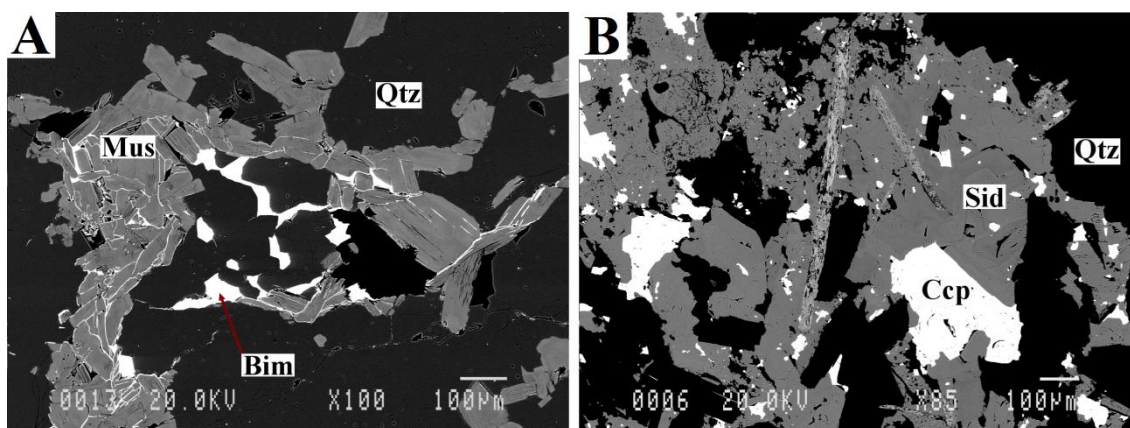


図 5 脈石鉱物の産状 (岩船岩体に伴う鉱床群): A 短冊状の自形結晶を示す白雲母, 空隙に輝蒼鉛鉱が晶出している. B 黄銅鉱の周囲に生成する他形結晶の菱鉄鉱.

### 脈石鉱物

脈石鉱物の多くが石英であるが、少量の白雲母、菱鉄鉱、方解石、黒雲母、緑泥石、鉄礬柘榴石が伴われる。また微量ではあるが、ルチル、鋭錐石、板チタン石、燐灰石、モナズ石、ゼノタイム、ジルコンを含む場合がある。

石英は無色～白色の緻密な塊状をなしており、浅熱水性鉱床で見られる晶洞組織などは観察されない。白雲母は石英の次に多く見られる脈石鉱物であり、石英中に自形～半自形の柱状、板状、短冊状結晶からなる集合体をなしている (図 5-A)。また白雲母の周囲には輝蒼鉛鉱や鉄マンガン重石などの鉱石鉱物が晶出している場合が多い (図 5-A)。菱鉄鉱は石英の空隙を埋める他形結晶として産出する。中には黄銅鉱などの硫化鉱物と共生しているも

のが観察される (図 5-B)。方解石は能化山および金丸鉾山からわずかに見られ、石英中に他形粒子として産出する。緑泥石および黒雲母は石英中に短冊状結晶をなしており、その内部に燐灰石やジルコンをしばしば包有している。鉄礬柘榴石は鉾脈型では塩野町鉾山のみに限られ、赤褐色の 2 mm 以下の自形結晶として石英中に産出する。

## 5.2 早田岩体に伴う鉱床群

### 鉱石鉱物

早田岩体に伴う鉱床群の鉱石は鉱染型と鉱脈型の2通りが存在する。前者はカリ長石、白雲母、石英などから構成される変質母岩に鉱石鉱物が鉱染している(図6-A)。後者は鉱石鉱物を含有する石英脈である(図6-B)。鉱石鉱物の組み合わせは両者で大差はない。一方で鉱化作用から見ると、Cuに富む鉱化作用(黒森、本庫、本郷、大張、八久和鉱山)と、Cu-Pb-Znに富む鉱化作用(砂川朝日、大広、早田川鉱山)の2通りが存在する。両者とも基本的な鉱石鉱物は黄銅鉱であるが、前者の場合では、黄銅鉱のほかに多量の斑銅鉱、安四面銅鉱、ウィチヘン鉱、アイキン鉱が伴われる(表5)。後者の場合では黄銅鉱と共に多量の閃亜鉛鉱、方鉛鉱、コサラ鉱、リリアン鉱が伴われる(表5)。輝水鉛鉱、硫砒鉄鉱、黄鉄鉱は鉱化作用に関係なく、幅広く産出する。本鉱床群は、3つの鉱床群の中で上記の硫化鉱物に最も富んでいる。

表5 鉱物組み合わせ(早田岩体に伴う鉱床群)

鉱床名	鉱石鉱物	脈石鉱物
黒森	斑銅鉱, 黄銅鉱, 輝銅鉱, 安四面銅鉱, ウィチヘン鉱, 硫砒鉄鉱, 黄鉄鉱	石英, 白雲母, 苦灰石, 緑泥石
大広	黄銅鉱, 斑銅鉱, 安四面銅鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, コサラ鉱, リリアン鉱, アイキン鉱, ウィチヘン鉱, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛鉱, 硫テルル蒼鉛鉱, 生野鉱, 黄鉄鉱, 輝水鉛鉱, 硫砒鉄鉱	石英, 白雲母, カリ長石, 苦灰石, 菱苦土石
砂川朝日	黄銅鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 黄鉄鉱, 硫砒鉄鉱, 輝蒼鉛鉱, コサラ鉱, リリアン鉱	石英, 白雲母, カリ長石, 苦灰石
本庫	黄銅鉱, 閃亜鉛鉱, 黄鉄鉱, 輝水鉛鉱, 輝蒼鉛鉱, 硫テルル蒼鉛鉱	石英, 白雲母, カリ長石, 苦灰石
本郷	黄銅鉱, 斑銅鉱, 安四面銅鉱, 黄鉄鉱, 輝水鉛鉱, ウィチヘン鉱, アイキン鉱	石英, 白雲母, カリ長石
大張	黄銅鉱, 斑銅鉱, 輝銅鉱, 安四面銅鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, ウィチヘン鉱, エンプレクト鉱, アイキン鉱, コサラ鉱, リリアン鉱, ガレノビスマス鉱, クルプカ鉱, 輝蒼鉛鉱, 硫テルル蒼鉛鉱, 都茂鉱, テルル蒼鉛鉱, 黄鉄鉱, 輝水鉛鉱, 硫砒鉄鉱, エレクトラム	石英, 白雲母, カリ長石, 曹長石, 方解石
早田川	黄銅鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 黄鉄鉱, 輝水鉛鉱, コサラ鉱, アイキン鉱	石英, 緑泥石, 苦灰石, 曹長石
八久和	斑銅鉱, 黄銅鉱, 輝銅鉱, 安四面銅鉱, ウィチヘン鉱, アイキン鉱, 輝水鉛鉱, 黄鉄鉱, 硫砒鉄鉱	石英, 白雲母, 方解石, 苦灰石



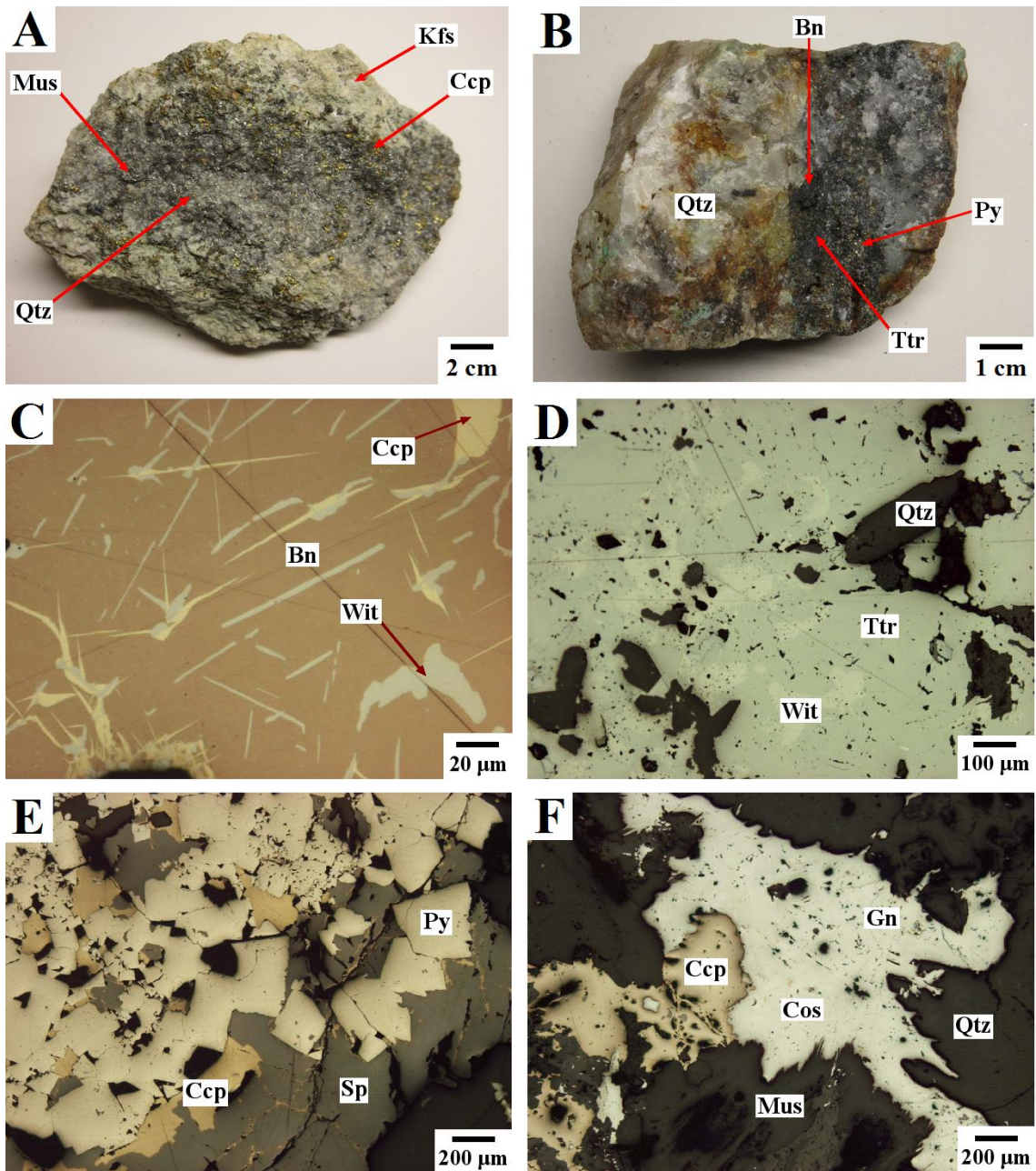


図 6 鉱石鉱物の産状 (早田岩体に伴う鉱床群): A 鉱染型鉱石, カリ長石, 白雲母, 石英からなる変質鉱物組み合わせ中に黄銅鉱が鉱染する産状を示す (大張鉱山). B 鉱脈型鉱石, 石英脈中に斑銅鉱, 安四面銅鉱, 黄鉄鉱が産出している (八久和鉱山). C 斑銅鉱-黄銅鉱-ウィチヘン鉱のラメラ共生 (大張鉱山). D 塊状の安四面銅鉱, 結晶内部にウィチヘン鉱を包有している (八久和鉱山). E 黄銅鉱, 黄鉄鉱, 閃亜鉛鉱の共生関係, 自形の黄鉄鉱の周辺に閃亜鉛鉱が生成している (大張鉱山). F 方鉛鉱の産状, コサラ鉱, 黄銅鉱と共生している (大張鉱山).

黄銅鉱は不定形塊状をなし、黄鉄鉱や閃亜鉛鉱などの各種硫化鉱物と共生している。斑銅鉱は銅品位の高い部分に見られ、黄銅鉱、安四面銅鉱、ウィチヘン鉱と共生する。また大張鉱山では斑銅鉱-黄銅鉱-ウィチヘン鉱のラメラ状組織をなすものが観察される (図 6-C)。安四面銅鉱は黄銅鉱や斑銅鉱、ウィチヘン鉱と共生し、中には 2-3 cm に達する塊が観察される (図 6-D)。閃亜鉛鉱は黄銅鉱、黄鉄鉱などと共生しており (図 6-E)、特に大広鉱山などでは主要な鉱石鉱物として産出する。方鉛鉱は閃亜鉛鉱とともに産出する場合が多く、さらにコサラ鉱などのビスマス硫塩鉱物と密接に共生している (図 6-F)。輝水鉛鉱は鱗片状または湾曲した柱状結晶として産出するが、比較的細粒なものが多い。黄鉄鉱は立方体の自形結晶をなして鉱石中に散在している。硫砒鉄鉱は菱形ないし柱状自形結晶をなす場合が多く、黄銅鉱や安四面銅鉱にしばしば交代されている。エレクトラムは大張鉱山のみから見出され、黄銅鉱またはアイキン鉱中に 100  $\mu\text{m}$  以下の粒状をなす。

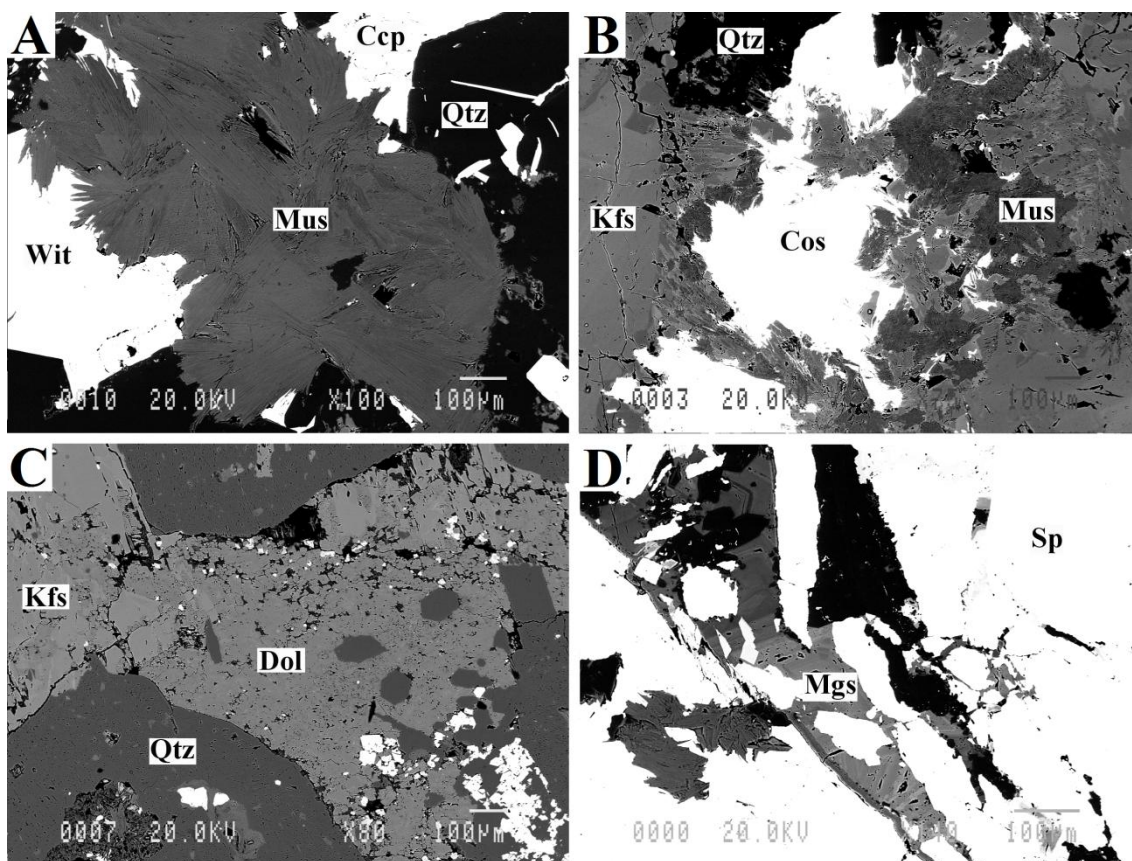


図7 脈石鉱物の産状 (早田岩体に伴う鉱床群): A 針状結晶の放射状集合体を示す白雲母, 白雲母の周囲にウィチヘン鉱, 黄銅鉱が晶出している (大張鉱山). B 白雲母および石英に交代されるカリ長石, 白雲母化が著しい部分にコサラ鉱が晶出している (大張鉱山). C カリ長石を交代する苦灰石 (本庫鉱山). D 閃亜鉛鉱の空隙を充填する菱苦土石-菱鉄鉱固溶体 (大広鉱山).



## 脈石鉱物

脈石鉱物は石英、白雲母、カリ長石を主体としており、一部の鉱床に少量の苦灰石、緑泥石、菱苦土鉱-菱鉄鉱固溶体、鉄電気石などが伴われる。また微量ではあるが、ルチル、鋭錐石、板チタン石、燐灰石、モナズ石、ジルコンを含む場合がある。石英は白雲母と共に脈石鉱物の主成分をなしており、2 mm 以下の他形～自形として産出している。また鉱石鉱物が濃集する部分では自形結晶が特徴的に観察される (図 7-A)。白雲母は針状結晶の放射状集合体をなして産出しており、石英同様に硫化鉱物に富む部分に良く観察される (図 7-A)。またこの部分では自形の石英、白雲母の周囲を埋める様に他形結晶の黄銅鉱やウィチヘン鉱などの硫化鉱物が晶出している (図 7-A)。カリ長石は短柱状の自形～他形結晶の集合体として産出している。また母岩の花崗閃緑岩のカリ長石とは組織が異なり、熱水起源であることを示している。カリ長石は黄銅鉱やコサラ鉱など硫化鉱物に富む部分では白雲母や石英に交代されている場合が多い (図 7-B)。苦灰石は石英、白雲母の空隙を埋める他形結晶として産出するが、一部にカリ長石を交代しているものが見られる (図 7-C)。菱苦土鉱-菱鉄鉱固溶体は大広鉱山のみに限られており、閃亜鉛鉱などの硫化鉱物の空隙に自形～半自形結晶をなしている (図 7-D)。鉄電気石は大広および本庫鉱山から見出され、特に大広鉱山産のものは黒色針状結晶からなる放射状集合体として産出している。

### 5.3 西田川岩体に伴う鉍床群

#### 鉍石鉍物

西田川岩体に伴う鉍床群の鉍石は、鉍石鉍物を含有する石英脈からなる (図 8-A)。福栄邨鉍山では輝水鉛鉍-石英脈を基本としているが、一部に黄鉄鉍などの硫化鉍物に富む緑泥石-石英脈が見られる。主要な鉍石鉍物は輝水鉛鉍であるが、緑泥石に富む石英脈では黄鉄鉍、黄銅鉍のほか、少量の閃亜鉛鉍、硫砒鉄鉍、輝水鉛鉍、自然蒼鉛、輝蒼鉛鉍、ビスマス硫塩鉍物、ビスマス-カルコゲン鉍物が観察される (表 6)。一方で万代鉍山は黄銅鉍-硫砒鉄鉍-石英脈であり、少量の閃亜鉛鉍、方鉛鉍、コサラ鉍が伴われる。一方で両鉍床とも錫石や鉄マンガン重石は全く見られなかった。

表 6 鉍物組み合わせ (西田川岩体に伴う鉍床群)

鉍床名	鉍石鉍物	脈石鉍物
福栄邨	輝水鉛鉍, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛鉍, ガレノビスマス鉍, コサラ鉍, リアン鉍, クルプカ鉍, 硫テルル蒼鉛鉍, ホセ鉍 A, ホセ鉍 B, インゴダ鉍, 黄銅鉍, 黄鉄鉍, 閃亜鉛鉍, 硫砒鉄鉍	石英, 白雲母, 緑泥石, 方解石
万代	黄銅鉍, 閃亜鉛鉍, 方鉛鉍, 黄鉄鉍, 硫砒鉄鉍, コサラ鉍	石英, 白雲母, 緑泥石

輝水鉛鉍は石英脈中に薄板状結晶をなして産出し、通常は他の硫化鉍物とは共生しない (図 8-B)。黄銅鉍は不定形塊状をなし、またしばしば輝蒼鉛鉍やコサラ鉍などのビスマス鉍物と共生している。黄鉄鉍は自形～他形結晶として石英脈中に散在するが、福栄邨鉍山では緑泥石に富む部分に多く見られる (図 8-C)。閃亜鉛鉍は黄銅鉍中に不規則形をなして少量産出する程度である (図 8-C)。硫砒鉄鉍は万代鉍山では鋼灰色の塊状として多量に産出するが、福栄邨鉍山では石英脈中に菱形の自形結晶として少量見られる程度である。方鉛鉍は万代鉍山のみに見られ、黄銅鉍中に不規則粒子をなしており、コサラ鉍と密接に共生している (図 8-D)。

#### 脈石鉍物

脈石鉍物のほとんどが石英であり、局所的に少量の緑泥石、白雲母、方解石が伴われる。また微量のジルコンを伴う場合がある。石英は無色～乳白色の塊状をなして産出している。白雲母は石英脈中に自形から半自形の柱状、針状、板状結晶からなる集合体をなしている (図 9)。緑泥石は短冊状の結晶をなし、石英や白雲母と共生している。特に福栄邨鉍山では石英脈の一部に緑泥石が濃集している。方解石は福栄邨鉍山のみから見出され、石英や白雲母の空隙を埋める他形結晶として産出している。

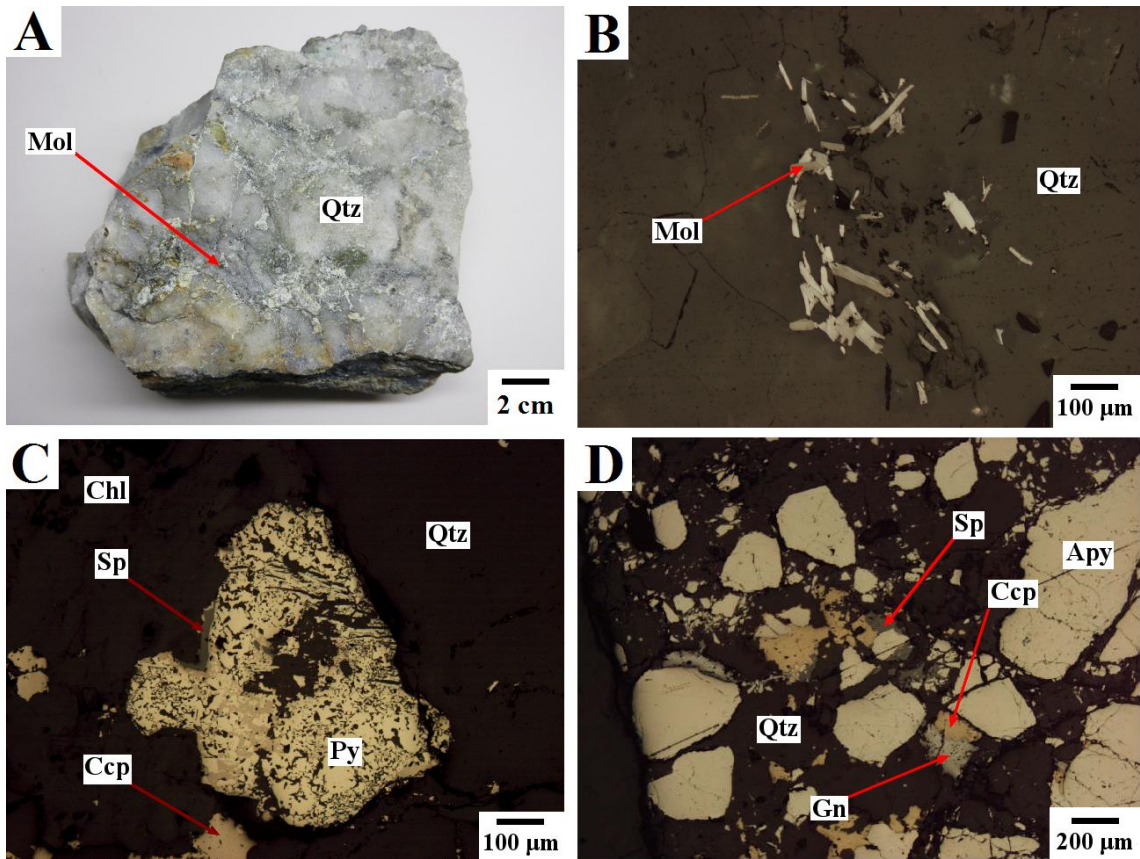


図8 錫石錫物の産状 (西田川岩体に伴う錫床群): A 輝水鉛錫-石英脈 (福栄邨錫山). B 石英脈中のリボン状の輝水鉛錫 (福栄邨錫山). C 緑泥石に富む石英脈中に産出する黄鉄錫-黄銅錫-閃亜鉛錫集合体 (福栄邨錫山). D 硫砒鉄錫の裂罅に生成する黄銅錫-閃亜鉛錫-方鉛錫の産状 (万代錫山).

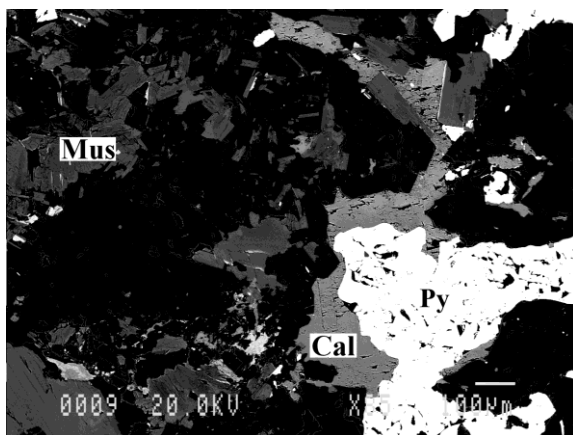


図9 脈石錫物の産状 (西田川岩体に伴う錫床群): 白雲母の産状, 石英脈中に柱状の自形結晶をなす (福栄邨錫山).

## 6 ビスマス鉱物の産状と化学組成

### 6.1 岩船花崗岩体に伴う鉱床群

本鉱床群では、自然蒼鉛および輝蒼鉛鉱が主要なビスマス鉱物相として見出され、このほか少量のビスマス硫塩鉱物、ビスマス-カルコゲン鉱物が伴われる (表 7)。ビスマス硫塩鉱物としては、Cu-Pb-Bi-S 系鉱物 (図 10-A)、コサラ鉱など Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物 (図 10-B) などが見られるが、そのほとんどがコサラ鉱などの Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物である。Cu-Pb-Bi-S 系鉱物などは一部の鉱床に限られ、ごく希にしか観察されない。高根鉱山および観世音鉱山では自然蒼鉛および輝蒼鉛鉱が観察されず、その代わりにビスマス硫塩鉱物が僅かに見られる。ビスマス-カルコゲン鉱物としては Bi-Te-S 系のホセ鉱 A、ホセ鉱 B、インゴダ鉱、硫テルル蒼鉛鉱、生野鉱、アレクス鉱 (図 10-C) が見られる。以下、ビスマス鉱物の産状および化学組成について詳細に述べるが、パボン鉱など一部の鉱物については省略する。省略されたビスマス鉱物については Izumino and Nakashima (2015) を参照されたい。

表 7 ビスマス鉱物一覧表 (岩船岩体に伴う鉱床群)

ビスマス鉱物	脇川	重石	神徳	高根	鍋倉	塩野町	能化山	大徳	観世音	金丸
自然蒼鉛	++++	++++	+	-	+++	++	++	-	-	+++
輝蒼鉛鉱	++++	++++	+++	-	+++	+++	++	+	-	+++
<b>Cu-Pb-Bi-S 系</b>										
アイキン鉱	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
<b>Pb-(Ag)-Bi-S 系</b>										
カニツァロ鉱	-	+	++	-	-	-	-	+	-	-
コサラ鉱	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-
リリアン鉱	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-
<b>Ag-Bi-S 系</b>										
パボン鉱	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Bi-Te-S 系</b>										
ホセ鉱 A	-	+	+	-	-	-	-	-	-	+
ホセ鉱 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
生野鉱	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-
インゴダ鉱	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
アレクス鉱	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硫テルル蒼鉛鉱	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-

ビスマス鉱物の量比は、顕微鏡観察によるモード組成比に基づく。

++++ 多量 (70%以上), +++ 中量 (31 ~ 69%), ++ 少量 (1 ~ 30%), + 微量 (1%未満), - なし。

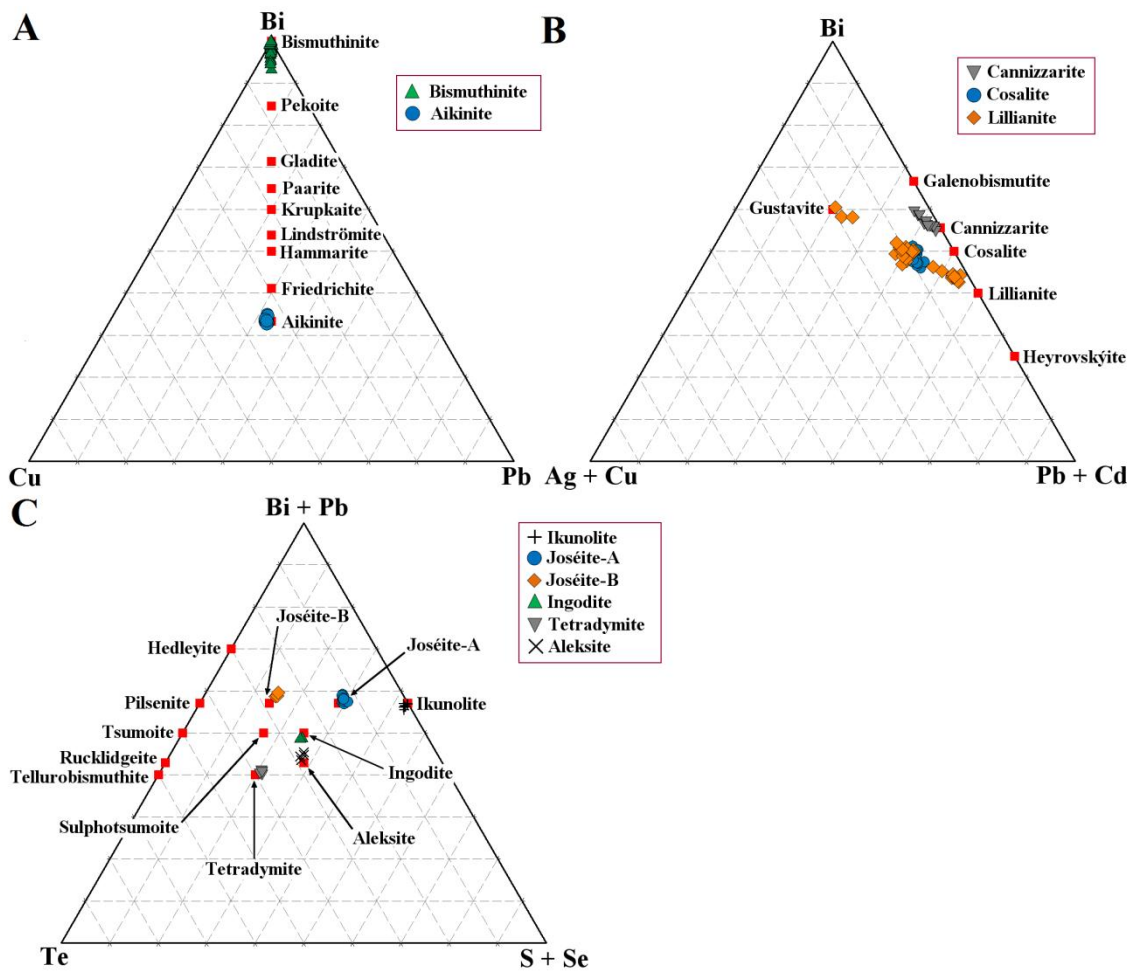


図 10 ビスマス鉱物三角図 (岩船岩体に伴う鉱床群): A Cu-Pb-Bi-S 系鉱物. B Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物. C Bi-Te-S 系鉱物.

### 自然蒼鉛 (native bismuth)

自然蒼鉛は石英中に単独で産出し、最大で 5 mm に達する。また輝蒼鉛鉱と共生している場合が多く、コアの自然蒼鉛がリムの輝蒼鉛鉱に交代されている (図 11-A)。

### 輝蒼鉛鉱 (bismuthinite)

輝蒼鉛鉱も同様に石英中に単独で不定形塊状をなす場合が多く、輝水鉛鉱や鉄マンガン重石、コサラ鉱などのビスマス硫塩鉱物と共生する場合がある。またその結晶内部にホセ鉱 A などのビスマス-カルコゲン鉱物を包有している場合も見られる (図 11-B)。輝蒼鉛鉱の化学組成は重石鉱山産  $[\text{Bi}_{2.01}\text{S}_{2.99} \text{ (Total = 5)}]$  の様に理想式に一致した組成を示すものが多いが、脇川鉱山産  $[(\text{Bi}_{1.96}\text{Cu}_{0.02}\text{Pb}_{0.02})_{\Sigma 2.00}\text{S}_{2.99} \text{ (Total = 5)}]$  の様に少量の Cu と Pb が含まれるものが見られる。本鉱床群に産出する輝蒼鉛鉱には最大で Cu が 0.9 wt. %、Pb が 2.8 wt. % 含まれる。

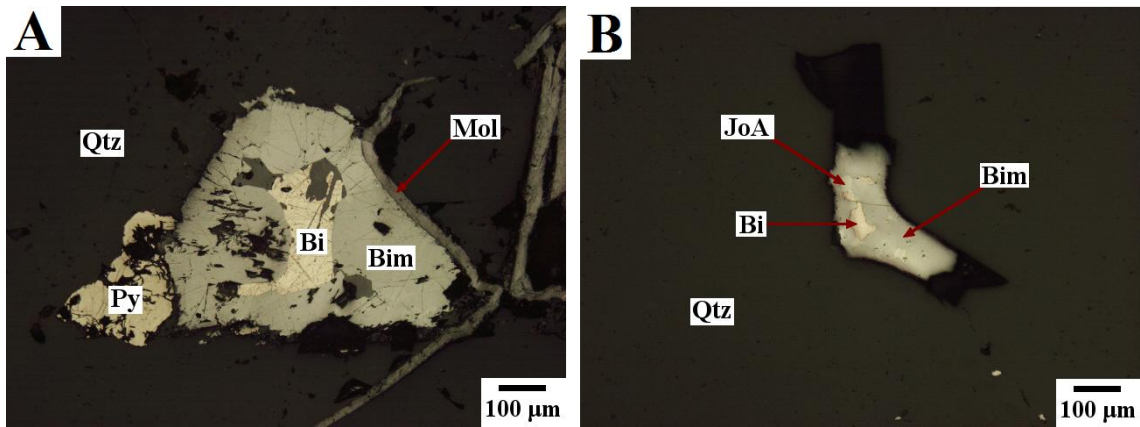


図 11 ビスマス鉱物の産状 (岩船岩体に伴う鉱床群): A 輝蒼鉛鉱に交代される自然蒼鉛 (脇川鉱山). B ホセ鉱 A を包有する輝蒼鉛鉱 (重石鉱山).

### ビスマス硫塩鉱物

#### Cu-Pb-Bi-S 系鉱物

アイキン鉱 (*aikinite*) は神徳鉱山のみから見出され、石英中に 400 μm 以下の不定形として産出するが、量的には少ない。化学組成は  $\text{Cu}_{1.03}\text{Pb}_{0.97}\text{Bi}_{1.01}\text{S}_{2.99}$  (Total = 6) であり、理想式 ( $\text{CuPbBiS}_3$ ) に近い組成を示している。

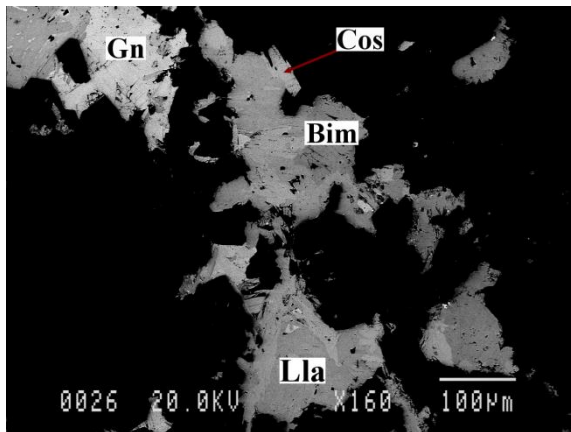


図 12 ビスマス鉱物の BSE 画像 (岩船岩体に伴う鉱床群): コサラ鉱・リリアン鉱 (Pb-Bi-S 系鉱物) と方鉛鉱との共生 (脇川鉱山).

#### Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物

カニツァロ鉱 (*cannizzarite*) は石英中に柱状結晶の集合体 (最大 700 μm) として産出し、輝蒼鉛鉱や生野鉱と共生している。神徳鉱山産の化学組成は  $(\text{Pb}_{7.72}\text{Ag}_{0.18}\text{Cu}_{0.04})_{\Sigma 7.94}\text{Bi}_{10.12}\text{S}_{22.94}$  (Total = 41) であり、理想式 ( $\text{Pb}_8\text{Bi}_{10}\text{S}_{23}$ ) に近い組成を示している。また少量の Ag や Cu が含まれる。

コサラ鉱 (cosalite) は 1 mm 以下の柱状自形～他形として産し、方鉛鉱やリリアン鉱と密接に共生する場合が多い (図 12)。本鉱床群におけるコサラ鉱には少量の Ag と Cu が含まれており、その一例として脇川鉱山産の化学組成は  $(\text{Pb}_{1.70}\text{Cu}_{0.18}\text{Ag}_{0.15})_{\Sigma 2.03}\text{Bi}_{2.04}\text{S}_{4.93}$  (Total = 9) である。最大で Ag が 1.4 wt. %、Cu が 2.4 wt. % 含まれる。

リリアン鉱 (lillianite) は 100  $\mu\text{m}$  以下の柱状結晶または他形結晶として産出しており、方鉛鉱や閃亜鉛鉱、コサラ鉱と共生する場合が多い (図 12)。またコサラ鉱と並行連晶をなす産状も観察される。脇川鉱山産の化学組成は  $(\text{Pb}_{2.02}\text{Ag}_{0.45})_{\Sigma 2.47}\text{Bi}_{2.48}\text{S}_{6.05}$  (Total = 11) であり、 $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^{+} + \text{Bi}^{3+}$  の置換 (Makovicky and Karup-Moller, 1977) により、Ag に富んでいると考えられる。

### ビスマス-カルコゲン鉱物

#### Bi-Te-S 系鉱物

ホセ鉱 A (joseite-A) は輝蒼鉛鉱中に 50  $\mu\text{m}$  以下の不規則形粒子として含まれ、自然蒼鉛と共生する場合がある (図 11-B)。重石鉱山産の化学組成は  $\text{Bi}_{4.07}\text{Te}_{0.90}\text{S}_{2.03}$  (Total = 7) であり、理想式  $(\text{Bi}_4\text{TeS}_2)$  にほぼ一致している。

ホセ鉱 B (joseite-B) は金丸鉱山のみから見出され、輝蒼鉛鉱中 100  $\mu\text{m}$  以下の不定形として産出する。化学組成は  $\text{Bi}_{4.13}\text{Te}_{1.82}\text{S}_{1.05}$  (Total = 7) であり、理想式  $(\text{Bi}_4\text{Te}_2\text{S})$  にほぼ一致した組成を示している。

インゴダ鉱 (ingodite) は重石鉱山のみから見出され、輝蒼鉛鉱中に 20  $\mu\text{m}$  以下の粒状粒子として産出する。化学組成は  $(\text{Bi}_{1.90}\text{Pb}_{0.04}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 1.95}\text{Te}_{1.05}\text{S}_{1.01}$  (Total = 4) であり、理想式  $(\text{Bi}_2\text{TeS})$  にほぼ一致している。

硫テルル蒼鉛鉱 (tetradymite) は鍋倉鉱山のみから見出され、輝蒼鉛鉱中に 80  $\mu\text{m}$  以下の不定形として産出する。化学組成は  $(\text{Bi}_{2.03}\text{Ag}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 2.05}\text{Te}_{1.91}\text{S}_{1.04}$  (Total = 5) であり、理想式  $(\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S})$  に近い組成を示している。

生野鉱 (ikunolite) は神徳および能化山鉱山から見出される。神徳鉱山産のものはカニツァロ鉱中に 50  $\mu\text{m}$  以下の不定形として産する。その化学組成は  $(\text{Bi}_{3.64}\text{Pb}_{0.29})_{\Sigma 3.93}(\text{S}_{2.99}\text{Te}_{0.08})_{\Sigma 3.07}$  (Total = 7) であり、理想式  $(\text{Bi}_4\text{S}_3)$  と比較して少量の Pb と Te が含まれ、Se が全く含まれない。一方で能化山鉱山産の生野鉱は石英中に微細粒子として産出し、またその化学組成は  $\text{Bi}_{3.98}(\text{S}_{3.01}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 3.02}$  であり、こちらも同様に Se がほとんど含まれない。



## 6.2 早田岩体に伴う鉍床群

本鉍床群におけるビスマス鉍物は、変質母岩または石英脈中に産出し、結晶の大きいものは肉眼的に観察される。ウィチヘン鉍やコサラ鉍などのビスマス硫塩鉍物が主要な鉍物相として産出しており、少量のビスマス-カルコゲン鉍物、自然蒼鉛、輝蒼鉛鉍が観察される(表 8)。ビスマス硫塩鉍物は Cu-Bi-S 系(ウィチヘン鉍、エンプレクト鉍、銅ビスマス鉍、ホドルサ鉍、クプチク鉍、パデュラ鉍)(図 13-A)、Cu-Pb-Bi-S 系(アイキン鉍、フリードリヒ鉍、ハンマー鉍、リンドストローム鉍、クルプカ鉍、ペコ鉍、ヌフィールド鉍)(図 13-B)、Pb-Bi-S 系(ガレノビスマス鉍、カニツァロ鉍、コサラ鉍、リリアン鉍)(図 13-C)、その他の系(三原鉍、マコビッキ鉍、銅マコビッキ鉍)の鉍物に分けられる。3つの鉍床群の中でビスマス鉍物種に最も富んでおり、さらに大張鉍山からはマコビッキ鉍など世界的にも珍しい鉍物が発見されている(Izumino et al., 2013)。しかし、これらの多くのビスマス鉍物が大張および大広の二鉍山に限られており、多くの鉍床では数種類程度しか産出しない。普遍的に見られるビスマス硫塩鉍物は、ウィチヘン鉍、アイキン鉍、コサラ鉍、リリアン鉍である。またこれらのビスマス硫塩鉍物は黄銅鉍、斑銅鉍、四面銅鉍、方鉛鉍などの硫化鉍物と共生しており、特に Cu-Bi-S 系は黄銅鉍や斑銅鉍などの銅鉍物、Pb-Bi-S 系は方鉛鉍と密接に共存している。ビスマス-カルコゲン鉍物としては、Bi-Te-S 系の硫テルル蒼鉛鉍、ホセ鉍 A、ホセ鉍 B、生野鉍、アレクス鉍および Bi-Te 系のテルル蒼鉛鉍、ラクリッジ鉍、都茂鉍が見出される(図 13-D)。これらの鉍物は通常、アイキン鉍やコサラ鉍などのビスマス硫塩鉍物中に包有されている。この中で硫テルル蒼鉛鉍が多く産出し、それ以外の鉍物は希にしか見られない。一方で自然蒼鉛および輝蒼鉛鉍は一部の鉍床にしか産出せず、その量も比較的少ない。以下、ビスマス鉍物の産状および化学組成について詳細に述べるが、種類数が非常に多いため、一部のビスマス鉍物については省略する。省略されたビスマス鉍物については Izumino et al. (2013; 2014) や五十公野・中島 (2014) の論文を参照されたい。

表 8 ビスマス鉍物一覧表 (早田岩体に伴う鉍床群)

ビスマス鉍物	黒森	大広	砂川朝日	本庫	本郷	大張	早田川	八久和
自然蒼鉛	-	+	-	-	-	+	-	-
輝蒼鉛鉍	-	+	+	+++	-	+	-	-
<b>Cu-Bi-S 系</b>								
銅ビスマス鉍	-	-	-	-	-	+	-	-
ホドルサ鉍	-	-	-	-	-	+	-	-
クプチク鉍	-	-	-	-	-	+	-	-
パデュラ鉍	-	-	-	-	-	+	-	-
エンプレクト鉍	-	-	-	-	-	+	-	-
ウィチヘン鉍	++	+	-	-	+++	++++	-	+++



<b>Cu-Pb-Bi-S 系</b>								
アイキン鉱	-	+	-	-	+	+++	+	+
フリードリヒ鉱	-	-	-	-	-	+	-	-
ハマー鉱	-	+	-	-	-	+	-	-
リンドストローム鉱	-	-	-	-	-	+	-	-
クルプカ鉱	-	+	-	-	-	+	-	-
ペコ鉱	-	+	-	-	-	+	-	-
ヌフィールド鉱	-	-	-	-	-	+	-	-
<b>Pb-(Ag)-Bi-S 系</b>								
ガレノビスマス鉱	-	+	-	-	-	+	-	-
カニツアロ鉱	-	-	-	-	-	+	-	-
コサラ鉱	-	++++	+++	-	-	++	+++	-
リリアン鉱	-	++	+	-	-	+	-	-
<b>Ag-Cu-Bi-Pb-S 系</b>								
マコビッキ鉱	-	+	-	+	-	+	-	-
銅マコビッキ鉱	-	-	-	-	-	+	-	-
<b>Cu-Fe-Bi-Pb-S 系</b>								
三原鉱	-	-	-	-	-	+	-	-
<b>Bi-Te-S 系</b>								
ホセ鉱 A	-	+	-	-	-	-	-	-
ホセ鉱 B	-	-	-	-	-	+	-	-
生野鉱	-	+	-	-	-	-	-	-
アレクス鉱	-	+	-	-	-	-	-	-
硫テルル蒼鉛鉱	-	+	-	+	-	++	-	-
<b>Bi-Te 系</b>								
都茂鉱	-	-	-	-	-	+	-	-
ラクリッジ鉱	-	-	-	-	-	+	-	-
テルル蒼鉛鉱	-	-	-	-	-	+	-	-

++++ 多量 (70%以上), +++ 中量 (31 ~ 69%), ++ 少量 (1 ~ 30%), + 微量 (1%未満), - なし.

### 自然蒼鉛 (native bismuth)

自然蒼鉛は大広および大張鉱山から非常に希にしか見られない。大広鉱山産の自然蒼鉛はコサラ鉱および方鉛鉱中に 100 μm 以下の不定形粒子として産出する (図 14-A)。大張鉱山産の自然蒼鉛はアイキン鉱中に 10 μm 以下の微細な粒子として産出する。

### 輝蒼鉛鉱 (bismuthintie)

本鉱床群において輝蒼鉛鉱はビスマス硫塩鉱物と比べて希な鉱物であるが、例外的に本庫鉱山では主要なビスマス鉱物相として産出する。それ以外の鉱山では、大広、砂川朝日、大張鉱山から希に見られる程度である。輝蒼鉛鉱は 1.0 mm 以下の不定形結晶として産出し、黄銅鉱やコサラ鉱などの硫塩鉱物と共生している (図 14-B)。本鉱床群の輝蒼鉛鉱は Cu および Pb に富んでおり、一例として本庫鉱山産の化学組成は  $(\text{Bi}_{1.91}\text{Cu}_{0.06}\text{Pb}_{0.05}\text{Sb}_{0.02})_{\Sigma 2.04}(\text{S}_{2.96}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 2.97}$  (Total = 5) である。最大で Cu が 1.5 wt. %、Pb が 3.9 wt. % 含まれる。この他に少量の Sb が含まれている。中でも砂川朝日鉱山産のものは Sb が多く含まれており、最大で 5.8 wt. % に達する。

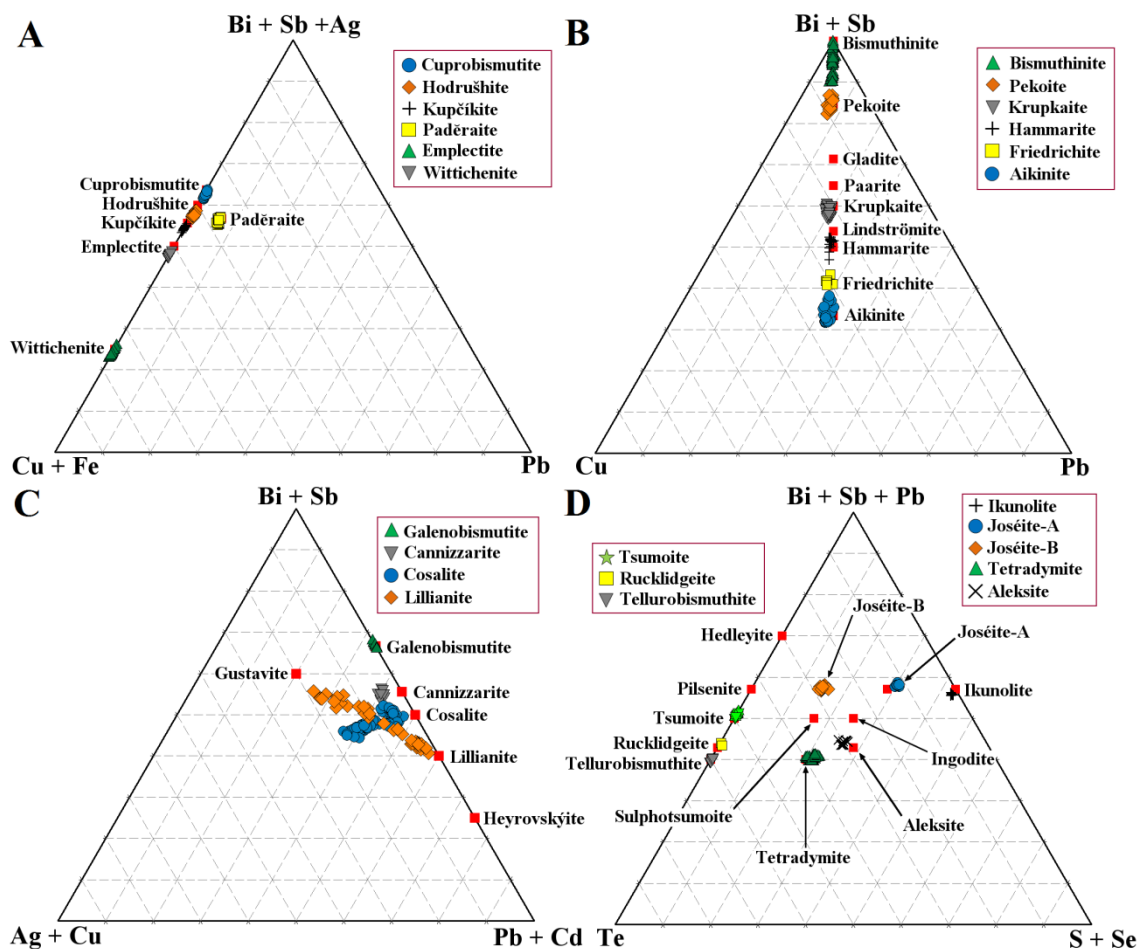


図 13 ビスマス鉱物三角図 (早田岩体に伴う鉱床群): A Cu-Bi-S 系鉱物. B Cu-Pb-Bi-S 系鉱物. C Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物. D Bi-Te-S 系鉱物.

### ビスマス硫塩鉱物

#### Cu-Bi-S 系鉱物

ウィチヘン鉱 (*wittichenite*) は肉眼的には鋼灰色の塊状をなし、最大 3 mm 程度に達する。

斑銅鉱、黄銅鉱、四面銅鉱と密接に共生しており (図 14-C)、斑銅鉱-黄銅鉱-ウィチヘン鉱のラメラ状組織が観察される (図 6-C)。本郷鉱山産の化学組成は  $(\text{Cu}_{3.02}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 3.03}(\text{Bi}_{0.98}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 0.99}(\text{S}_{2.97}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 2.98}$  (Total = 7) であり、理想式  $(\text{Cu}_3\text{BiS}_3)$  にほぼ一致した組成を示している。またウィチヘン鉱に微量の Ag、Sb が含まれる。特に大張鉱山産のものには Ag が多く含まれており、最大で 14.7 wt.% にも達する。

**エンプレクト鉱 (emplectite)** は大張鉱山のみに限られるが、大張鉱山では比較的多く産出する。黄銅鉱中に 300  $\mu\text{m}$  以下のミルメカイト状または不規則形をなしている (図 14-D)。また銅ビスマス鉱やホドルサ鉱などと共生する場合も見られる。化学組成は  $\text{Cu}_{1.03}(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 0.96}\text{S}_{2.01}$  (Total = 4) であり、理想式  $(\text{CuBiS}_2)$  にほぼ一致している。この他に微量の Sb が含まれており、最大で 0.6 wt.% に達する。

### Cu-Pb-Bi-S 系鉱物

**アイキン鉱 (aikinite)** は黄銅鉱やウィチヘン鉱、安四面銅鉱などと共に産出し (図 14-E)、中でも大張鉱山からは 5 mm 以下の鋼灰色の塊状のものが観察される。アイキン鉱は本郷床群においてウィチヘン鉱とともに主要なビスマス鉱物相として産出している。大張鉱山産の化学組成は  $\text{Cu}_{1.02}\text{Pb}_{0.97}\text{Bi}_{1.00}\text{S}_{3.02}$  (Total = 6) であり、理想式  $(\text{CuPbBiS}_3)$  にほぼ一致した組成を示している。

**クルプカ鉱 (krupkaite)** は黄銅鉱またはコサラ鉱などのビスマス鉱物集合体中に 150  $\mu\text{m}$  以下の不定形粒子として産出する。大張鉱山産の化学組成は  $\text{Cu}_{1.09}\text{Pb}_{0.99}(\text{Bi}_{2.91}\text{Sb}_{0.02})_{\Sigma 2.93}(\text{S}_{5.96}\text{Se}_{0.02})_{\Sigma 5.98}$  (Total = 11) であり、理想式  $(\text{CuPbBi}_3\text{S}_6)$  と比較して Cu に富んでいる。この他に微量の Sb が含まれており、最大で 0.5 wt.% に達する。

### Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物

**ガレノビスマス鉱 (galenobismutite)** は大広および大張鉱山から見出され、コサラ鉱などからなるビスマス鉱物集合体中に 500  $\mu\text{m}$  以下の他形結晶として産出する。大張鉱山産の化学組成は  $\text{Pb}_{0.99}(\text{Bi}_{1.90}\text{Sb}_{0.07})_{\Sigma 1.97}\text{S}_{4.03}$  (Total = 7) であり、理想式  $(\text{PbBi}_2\text{S}_4)$  に一致している。この他に少量の Sb が含まれており、最大で 1.3 wt.% に達する。

**コサラ鉱 (cosalite)** は肉眼的には鉛灰色を呈する 3 mm 以下の塊状をなし、鏡下ではアイキン鉱や黄銅鉱などと共生している場合が多い。特に大広鉱山からは比較的多量のコサラ鉱が観察される (図 6-F)。大広鉱山産の化学組成は  $(\text{Pb}_{1.64}\text{Cu}_{0.34}\text{Ag}_{0.18})_{\Sigma 2.16}(\text{Bi}_{1.79}\text{Sb}_{0.14})_{\Sigma 1.93}\text{S}_{4.91}$  (Total = 9) である。本郷床群のコサラ鉱には微量成分として Ag、Cu、Sb が常に含まれており、最大で Ag が 3.2 wt.%、Cu が 3.8 wt.%、Sb が 4.5 wt.% 含まれる。

**リリアン鉱 (lillianite) - グスタフ鉱 (gustavite) 固溶体** はコサラ鉱や方鉛鉱と密接に共生し、100  $\mu\text{m}$  以下の柱状結晶または不規則粒子として産出する (図 15-A)。大張鉱山産の化学組成は  $(\text{Pb}_{2.70}\text{Ag}_{0.12}\text{Cu}_{0.03})_{\Sigma 2.85}\text{Bi}_{2.05}\text{Sb}_{0.06})_{\Sigma 2.11}(\text{S}_{6.02}\text{Te}_{0.01}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 6.04}$  (Total = 11) であり、リリアン鉱端成分に近い組成を示す。対して大広鉱山産のものは

$(\text{Ag}_{0.59}\text{Cu}_{0.05})_{\Sigma 1.64}(\text{Pb}_{1.75}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 1.76}(\text{Bi}_{2.43}\text{Sb}_{0.13})_{\Sigma 2.56}(\text{S}_{6.03}\text{Te}_{0.01})_{\Sigma 6.04}$  であり、グスタフ鉱端成分寄りの組成を示す。この他に少量の Sb が常に含まれており、最大で 1.9 wt.% に達する。

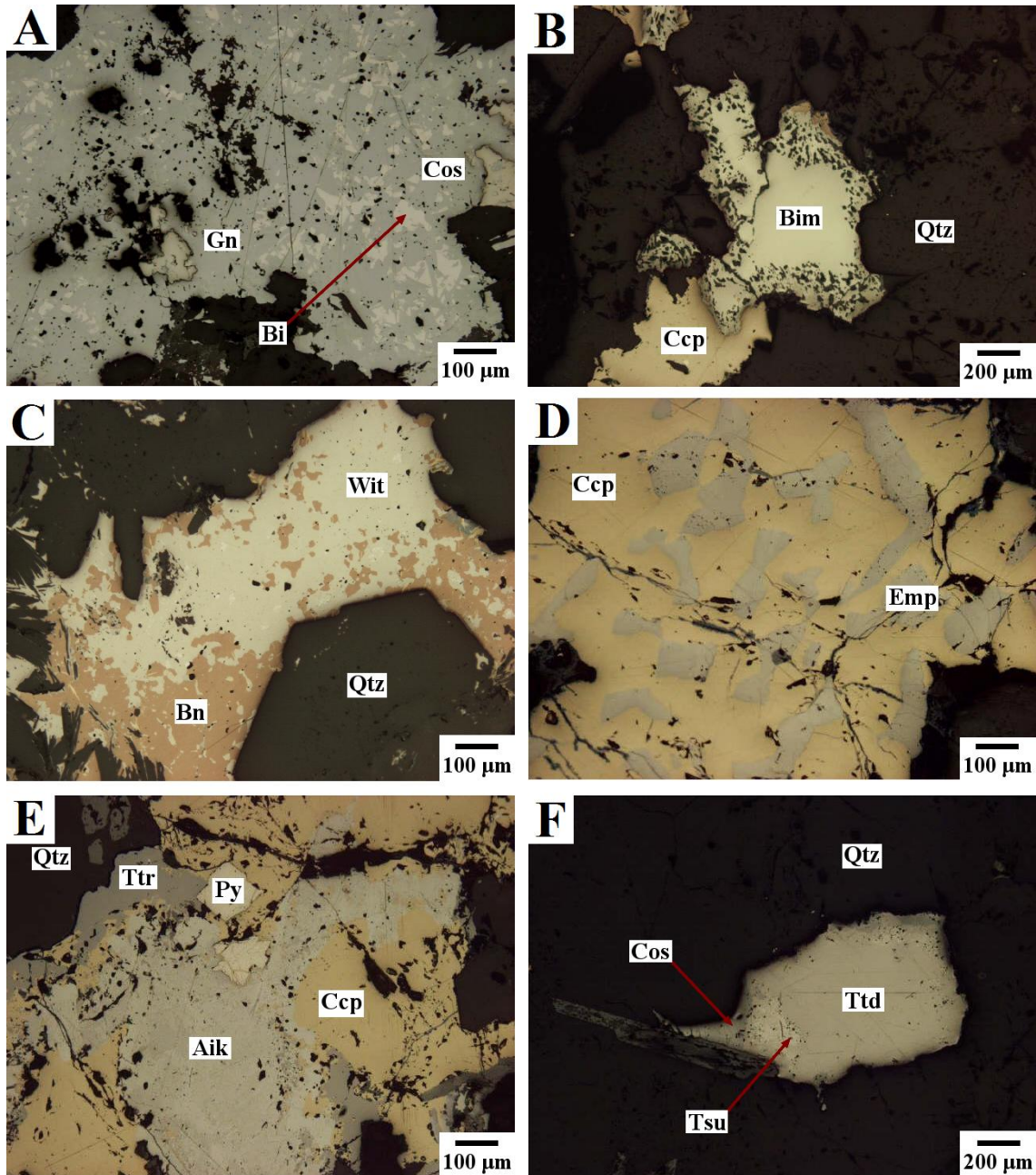


図 14 ビスマス鉱物の産状 (早田岩体に伴う鉱床群): A コサラ鉱中に産出する細粒の自然蒼鉛 (大広鉱山). B 黄銅鉱と共生する輝蒼鉛鉱 (本庫鉱山). C 斑銅鉱と共生するウィチヘン鉱 (大張鉱山). D 黄銅鉱中にミルメカイト状をなすエンプレクト鉱 (大張鉱山). E 黄銅鉱, 黄鉄鉱, 安四面銅鉱と共生するアイキン鉱 (大張鉱山). F 都茂鉱を包有する硫テルル蒼鉛鉱 (大張鉱山).



## ビスマス-カルコゲン鉱物

### Bi-Te-S 系鉱物

硫テルル蒼鉛鉱 (**tetradymite**) はアイキン鉱やコサラ鉱中に 30  $\mu\text{m}$  以下の不規則形粒子として産出するのが通常だが、大張鉱山では最大 2 mm に達する板状結晶が単独で産出し、コサラ鉱や都茂鉱と共生している (図 14-F)。大張鉱山産の化学組成は  $(\text{Bi}_{1.97}\text{Pb}_{0.03}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 2.01}\text{Te}_{1.91}\text{S}_{1.07}$  (Total = 5) であり、理想式 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ) にほぼ一致している。

ホセ鉱 A (**joseite-A**) は大広鉱山のみに見られ、コサラ鉱などからなる鉱物集合体中に 100  $\mu\text{m}$  以下の不定形粒子として産出する。ホセ鉱 A の実験式は  $(\text{Bi}_{4.02}\text{Pb}_{0.03}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 4.06}\text{Te}_{0.82}(\text{S}_{2.04}\text{Se}_{0.08})_{\Sigma 2.12}$  (Total = 7) であり、理想式 ( $\text{Bi}_4\text{TeS}_2$ ) にほぼ一致した化学組成を示す。

生野鉱 (**ikunolite**) は大広鉱山のみから見出され、ガレノビスマス鉱などからなるビスマス鉱物集合体中に 200  $\mu\text{m}$  以下の他形結晶として産出する。生野鉱の化学組成は  $(\text{Bi}_{3.63}\text{Pb}_{0.27})_{\Sigma 3.90}(\text{S}_{2.97}\text{Te}_{0.10}\text{Se}_{0.03})_{\Sigma 3.10}$  (Total = 7) であり、理想式 ( $\text{Bi}_4\text{S}_3$ ) と比較して少量の Pb が含まれる。また Se がほとんど含まれない。

### Bi-Te 系鉱物

テルル蒼鉛鉱 (**tellurobismuthite**) は大張鉱山のみから見出され、塊状の硫テルル蒼鉛鉱中に 30  $\mu\text{m}$  以下の不規則粒子として産出する (図 15-B)。化学組成は  $(\text{Bi}_{1.96}\text{Ag}_{0.02}\text{Sb}_{0.02})_{\Sigma 2.00}(\text{Te}_{2.99}\text{S}_{0.01})_{\Sigma 3.00}$  (Total = 5) であり、理想式 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) に一致している。

都茂鉱 (**tsumoite**) は大張鉱山のみに見られ、塊状の硫テルル蒼鉛鉱中に 50  $\mu\text{m}$  以下の不規則粒子として産出する (図 14-F)。化学組成は  $(\text{Bi}_{1.00}\text{Pb}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 1.02}\text{Te}_{0.98}$  (Total = 2) であり、理想式 ( $\text{BiTe}$ ) にほぼ一致している。

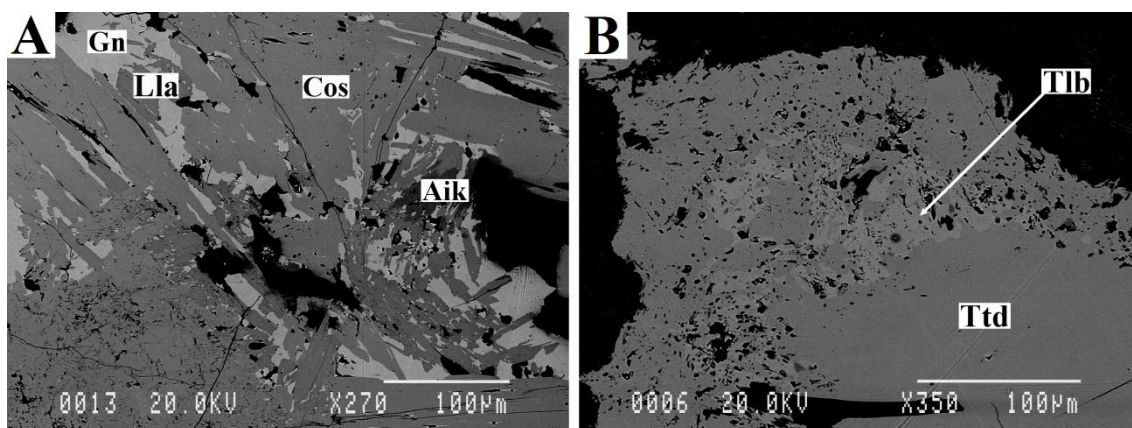


図 15 ビスマス鉱物の BSE 画像 (早田岩体に伴う鉱床群): A コサラ鉱, リリアン鉱 (Pb-Bi-S 系鉱物) と方鉛鉱との共生 (大広鉱山). B テルル蒼鉛鉱を包有する硫テルル蒼鉛鉱 (大張鉱山).

### 6.3 西田川岩体に伴う鉱床群

福栄邨鉱山におけるビスマス鉱物は緑泥石や黄鉄鉱に富む石英脈中に産出しており、またカッター切断面において肉眼的に輝蒼鉛鉱が観察される。ビスマス鉱物は輝蒼鉛鉱が大半を占めており、少量の自然蒼鉛、ビスマス硫塩鉱物、ビスマス-カルコゲン鉱物が伴われる(表9)。ビスマス硫塩鉱物としてはCu-Pb-Bi-S系(クルプカ鉱)(図16-A)、Pb-Bi-S系(コサラ鉱、ガレノビスマス鉱)(図16-B)、Ag-Pb-Bi-S系鉱物(グスタフ鉱)(図16-B)が見出されるが、そのほとんどがコサラ鉱である。コサラ鉱以外の硫塩鉱物は非常に希にしか見られない。ビスマス-カルコゲン鉱物はいずれもBi-Te-S系の組成を示す鉱物であり、その大半が硫テルル蒼鉛鉱である。ごく希に微量のホセ鉱A、ホセ鉱B、インゴダ鉱が伴われる(図16-C)。これらの鉱物はいずれも輝蒼鉛鉱中に包有されており、輝蒼鉛鉱に交代される産状を示す。

万代鉱山ではビスマス鉱物の産出そのものが珍しく、黄銅鉱-硫砒鉄鉱からなる鉱石中にビスマス硫塩鉱物であるコサラ鉱が唯一産出する。またその結晶サイズも微細である。福栄邨鉱山と比較してビスマス鉱物に乏しい特徴を示す。以下、各ビスマス鉱物の産状および化学組成について詳細に述べる。

表9 ビスマス鉱物一覧表(西田川岩体に伴う鉱床群)

ビスマス鉱物	福栄邨	万代
自然蒼鉛	+	-
輝蒼鉛鉱	+++	-
<b>Cu-Pb-Bi-S系</b>		
クルプカ鉱	+	-
<b>Pb-(Ag)-Bi-S系</b>		
ガレノビスマス鉱	+	-
コサラ鉱	+	+
リリアン鉱	+	-
<b>Bi-Te-S系</b>		
ホセ鉱A	+	-
ホセ鉱B	+	-
インゴダ鉱	+	-
硫テルル蒼鉛鉱	++	-

++++ 多量 (70%以上), +++ 中量 (31 ~ 69%), ++ 少量 (1 ~ 30%), + 微量 (1%未満), - なし.

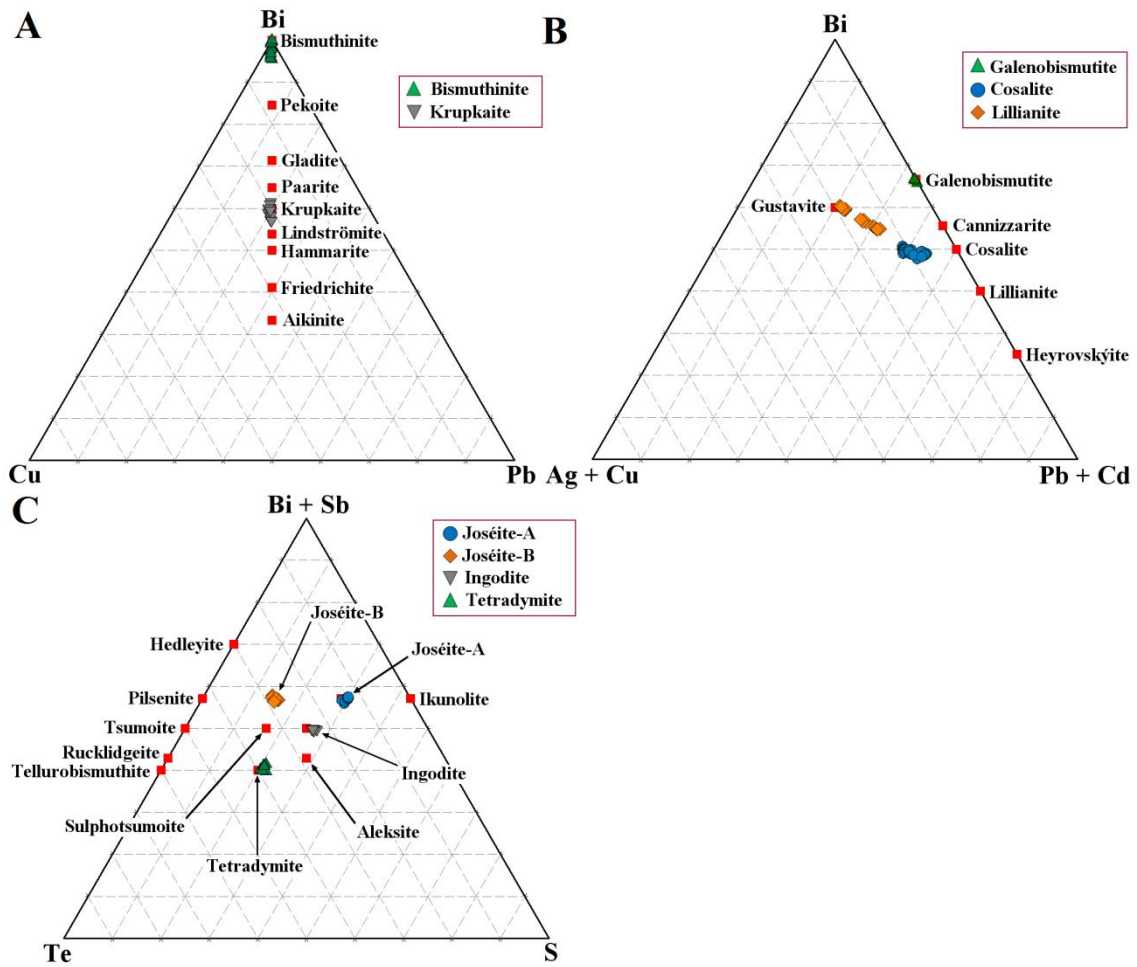


図 16 ビスマス鉱物三角図 (西田川岩体に伴う鉱床群): A Cu-Pb-Bi-S 系鉱物. B Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物. C Bi-Te-S 系鉱物.

### 自然蒼鉛 (native bismuth)

自然蒼鉛は輝蒼鉛鉱中に長径 200  $\mu\text{m}$  の不定形として産出し、またその周囲が輝蒼鉛鉱に交代されているものが多い (図 17-A)。自然蒼鉛は希にしか見られず、その結晶サイズも小さい。

### 輝蒼鉛鉱 (bismuthinite)

輝蒼鉛鉱は最大 1 mm の他形として石英や緑泥石中に単独で産出するが (図 17-B)、黄銅鉱や黄鉄鉱などの硫化鉱物やコサラ鉱などのビスマス硫塩鉱物と共生する産状も希に見られる (図 17-C)。また輝蒼鉛鉱の結晶内部に硫テルル蒼鉛鉱などのビスマス-テルル系鉱物や自然蒼鉛を包有する場合もある (図 17-D)。輝蒼鉛鉱の化学組成は  $(\text{Bi}_{1.97}\text{Cu}_{0.02}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 2.00}\text{S}_{2.99}$  (Total = 5) であり、最大で Cu が 0.6 wt. %、Pb が 0.8 wt. % 含まれる。

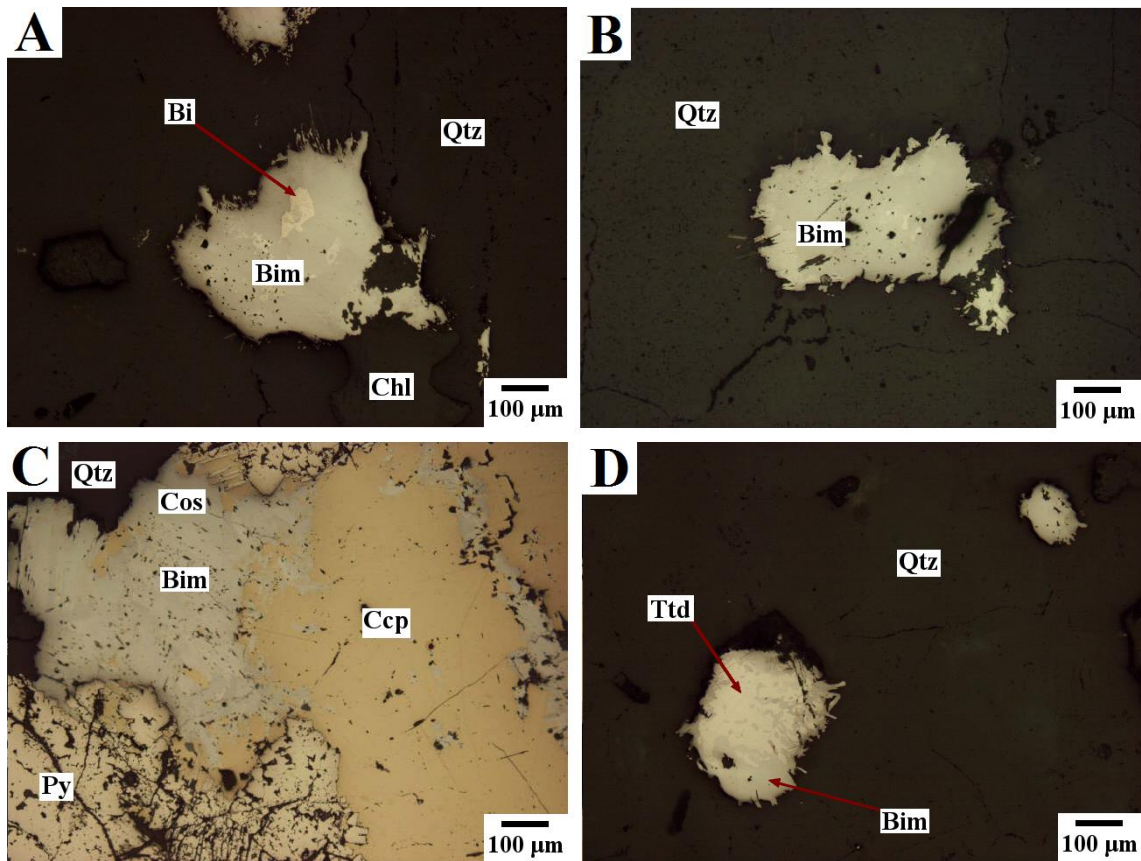


図 17 ビスマス鉱物の産状 (西田川岩体に伴う鉱床群): A 輝蒼鉛鉱に包有される自然蒼鉛 (福栄邨鉱山). B 石英脈中に単独で産出する輝蒼鉛鉱 (福栄邨鉱山). C 黄銅鉱, 黄鉄鉱と共生する輝蒼鉛鉱およびコサラ鉱 (福栄邨鉱山). D 輝蒼鉛鉱に交代された産状を示す硫テルル蒼鉛鉱 (福栄邨鉱山).

## ビスマス硫塩鉱物

### Cu-Pb-Bi-S 系鉱物

クルプカ鉱 (**krupkaite**) はビスマス鉱物集合体中に長径 70  $\mu\text{m}$  の不定形として産出し、輝蒼鉛鉱やグスタフ鉱を交代している。クルプカ鉱の化学組成は  $\text{Cu}_{1.04}\text{Pb}_{1.00}\text{Bi}_{2.99}(\text{S}_{5.98}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 5.99}\text{S}_{5.98}$  (Total = 6) であり、組成の変化が見られる。  $\text{Bi}^{3+} + \square \leftrightarrow \text{Cu}^{+} + \text{Pb}^{2+}$  の置換により組成が変動していると考えられるが、リンドストローム鉱およびパール鉱までは組成が連続しない。

### Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物

ガレノビスマス鉱 (**galenobismutite**) はコサラ鉱中に 40  $\mu\text{m}$  以下の不定形粒子として産出するが、その産出は非常に希である。化学組成は  $(\text{Pb}_{1.00}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 1.01}\text{Bi}_{1.98}\text{S}_{4.01}$  (Total = 4) であり、理想式  $(\text{PbBi}_2\text{S}_4)$  にほぼ一致する。



コサラ鉱 (cosalite) は、石英脈中に最大で 1 mm の他形結晶をなしており、希に黄銅鉱と共生している (図 17-C)。またその一部は輝蒼鉛鉱に交代される場合も見られる。化学組成は  $(\text{Pb}_{1.61}\text{Cu}_{0.26}\text{Ag}_{0.17}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 2.05}\text{Bi}_{2.03}(\text{S}_{4.91}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 4.92}$  (Total = 9) であり、少量の Ag と Cu が含まれる。万代鉱山産のコサラ鉱は、黄銅鉱、方鉛鉱と密接に共生し、その化学組成は  $(\text{Pb}_{1.75}\text{Cu}_{0.23}\text{Ag}_{0.09}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 2.08}(\text{Bi}_{1.81}\text{Sb}_{0.16})_{\Sigma 1.97}\text{S}_{4.96}$  (Total = 9) であり、福栄邨鉱山と同様に Ag と Cu が含まれる。両鉱床のコサラ鉱には最大で Ag が 2.1 wt.%, Cu が 2.1 wt.% 含まれる。

グスタフ鉱 (gustavite) はビスマス鉱物集合体中に 100  $\mu\text{m}$  以下の柱状の半自形~他形結晶として産出し、クルプカ鉱や輝蒼鉛鉱と共生している。化学組成は  $(\text{Ag}_{0.76}\text{Cu}_{0.05})_{\Sigma 0.81}(\text{Pb}_{1.30}\text{Cd}_{0.02})_{\Sigma 1.32}\text{Bi}_{2.86}(\text{S}_{5.99}\text{Se}_{0.01}\text{Te}_{0.01})_{\Sigma 6.01}$  (Total = 6) であり、グスタフ鉱 ( $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ ) に近い組成を示している。また組成変化が見られ、リリアン鉱と同様な置換 ( $2\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Bi}^{3+}$ ) により変動していると考えられる。

### ビスマス-カルコゲン鉱物

#### Bi-Te-S 系鉱物

硫テルル蒼鉛鉱 (tetradymite) は輝蒼鉛鉱中に長径 200  $\mu\text{m}$  以下の他形結晶として産出する (図 17-D)。化学組成は  $(\text{Bi}_{2.02}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 2.03}\text{Te}_{1.92}\text{S}_{1.05}$  (Total = 5) であり、理想式 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ) にほぼ一致している。

ホセ鉱 A (joseite-A) は輝蒼鉛鉱中に長径 200  $\mu\text{m}$  以下の不定形粒子として希に観察される。化学組成は  $(\text{Bi}_{3.98}\text{Sb}_{0.01}\text{As}_{0.01})_{\Sigma 4.00}\text{Te}_{0.93}\text{S}_{2.08}$  (Total = 7) であり、理想式 ( $\text{Bi}_4\text{TeS}_2$ ) に近い組成を示す。

ホセ鉱 B (joseite-B) は輝蒼鉛鉱中に長径 100  $\mu\text{m}$  以下の不規則粒子をなすが、一部に硫テルル蒼鉛鉱および輝蒼鉛鉱と共に微文象組織をなすものが見られる。化学組成は  $(\text{Bi}_{3.98}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 3.99}\text{Te}_{1.96}\text{S}_{1.05}$  (Total = 7) であり、理想式 ( $\text{Bi}_4\text{Te}_2\text{S}$ ) に近い組成を示す。

インゴダ鉱 (ingodite) は輝蒼鉛鉱およびビスマス-カルコゲン鉱物から構成される鉱物集合体中に長径 200  $\mu\text{m}$  以下の柱状の半自形~他形結晶をなしている。化学組成は  $(\text{Bi}_{1.99}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 2.00}\text{Te}_{0.95}\text{S}_{1.06}$  (Total = 4) であり、理想式 ( $\text{Bi}_2\text{TeS}$ ) に近い組成を示す。

## 6.4 ビスマス鉱物のまとめ

以上のビスマス鉱物の分析結果から、岩船、早田、西田川の各岩体に伴う鉱床群のビスマス鉱物は自然蒼鉛、輝蒼鉛鉱、ビスマス硫塩鉱物のいずれかを主体とおり、ビスマス-カルコゲン鉱物は副成分的にしか産出しないことが判明した。さらに上記の 3 つのビスマス鉱物相は、鉱床群ごとに異なることが判明した。すなわち、岩船岩体に伴う鉱床群では自然蒼鉛、輝蒼鉛鉱に富み、ビスマス硫塩鉱物に乏しい特徴が見られる。早田岩体に伴う鉱床群ではビスマス硫塩鉱物に富み、自然蒼鉛、輝蒼鉛鉱に乏しい特徴が見られる。西田川岩体に伴う鉱床群では輝蒼鉛鉱に富み、自然蒼鉛やビスマス硫塩鉱物に乏しい特徴が見られることである。またこれらのビスマス鉱物の産状や化学組成などの鉱物学的特徴もそれぞれ異なることが判明した。したがって、これらの特徴は花崗岩系列に対応した鉱化作用の酸化/還元条件を反映している可能性が高い。ビスマス鉱物を晶出させた鉱化作用の酸化/還元条件について後の章で詳しく考察していく。

## 7 閃亜鉛鉱

閃亜鉛鉱 [(Zn, Fe)S] は Zn ⇌ Fe の置換により、少量の Fe が含まれる。また鉱化作用の温度- $fS_2$  条件に応じて FeS 量が増加する (Barton and Toulmin, 1966)。本研究において閃亜鉛鉱は、岩船岩体に伴う 7 鉱床 (脇川、重石、神徳、高根、鍋倉、塩野町、観世音鉱山)、早田岩体に伴う 5 鉱床 (大広、砂川朝日、本庫、大張、早田川鉱山)、西田川岩体に伴う 2 鉱床 (福栄邨、万代鉱山) から発見され、合計 14 ヶ所の鉱床産の閃亜鉛鉱を定量分析した。各鉱床の閃亜鉛鉱の FeS 量を表 10 に示す。また鉱床間の閃亜鉛鉱の FeS 量を比較した (図 18)。

表 10 閃亜鉛鉱中の FeS 量

岩船		早田		西田川	
鉱床名	FeS 量 mol. %	鉱床名	FeS 量 mol. %	鉱床名	FeS 量 mol. %
脇川	17.5 ~ 19.7	大広	6.7 ~ 15.6	福栄邨	12.8 ~ 15.5
重石	17.8 ~ 20.5	砂川朝日	14.3 ~ 17.2	万代	16.3 ~ 16.9
神徳	18.4 ~ 23.5	本庫	1.1 ~ 3.3		
高根	25.1 ~ 29.7	大張	7.3 ~ 11.9		
鍋倉	13.6 ~ 15.3	早田川	0 ~ 1.5		
塩野町	16.6 ~ 17.6				
観世音	13.2 ~ 15.1				

岩船岩体に伴う鉱床群の閃亜鉛鉱の FeS 量は 13.2 ~ 29.7 mol. % (平均: 18.9 mol. %) であり、3 つの鉱床群の中で FeS 量が最も多い。特に高根鉱山産の磁硫鉄鉱と共生する閃亜鉛鉱 (図 4-F) の FeS 量が最も多い (最大 29.7 mol. %)。岩船岩体に伴う鉱床群のみ少量だが磁硫鉄鉱が観察され、閃亜鉛鉱中の FeS 量が最も多い事実と調和的である。反対に早田岩体に伴う鉱床群の閃亜鉛鉱の FeS 量は 0 ~ 17.2 mol. % (平均: 7.8 mol. %) であり、組成変動が大きい。3 つの鉱床群の中で最も少ない値を示す。西田川岩体に伴う鉱床群の閃亜鉛鉱の FeS 量は 12.8 ~ 16.9 mol. % (平均: 15.3 mol. %) であり、岩船および早田との中間的な値を示している。早田および西田川岩体に伴う鉱床群では、磁硫鉄鉱が全く産出せず、黄鉄鉱のみが見られる。また、閃亜鉛鉱が黄鉄鉱としばしば共生している (図 6-E)。閃亜鉛鉱の FeS 量が岩船岩体に伴う鉱床群と比較して少ない値を示す結果と調和的である。したがって、閃亜鉛鉱中の FeS 量は早田 < 西田川 < 岩船の順に増加していることが明らかにされた。さらに黄鉄鉱または磁硫鉄鉱の産出と調和していることが判明した。

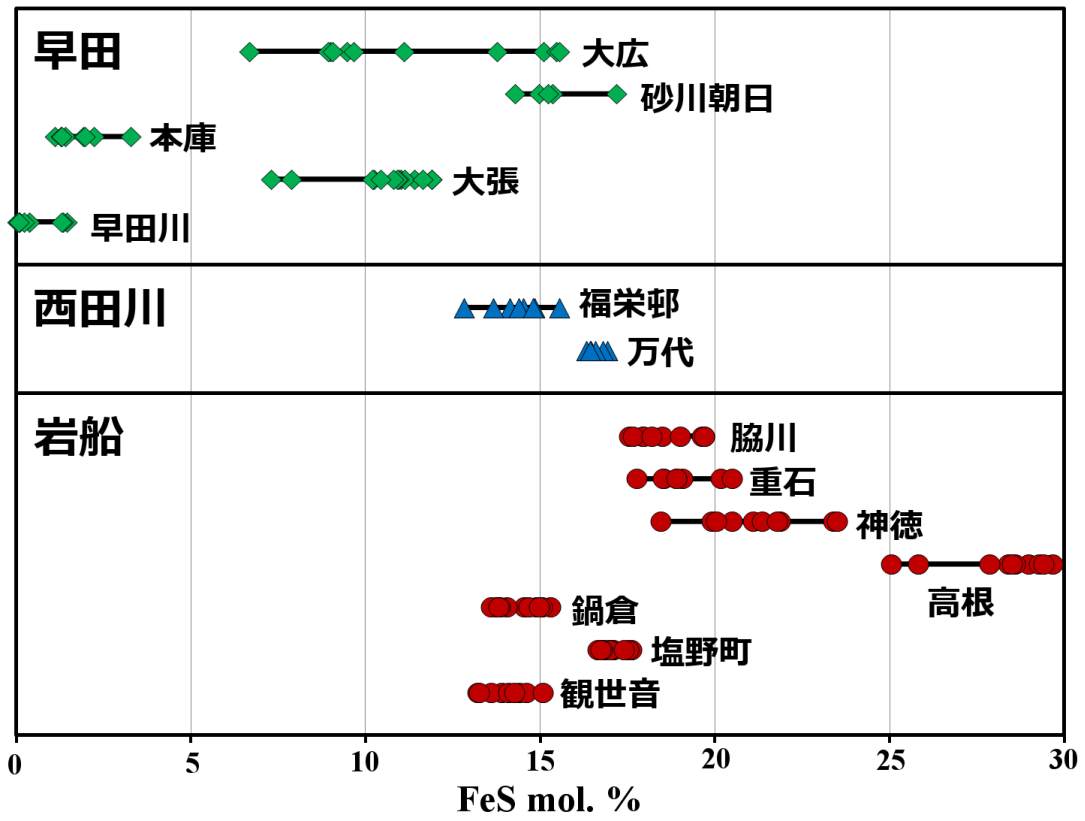


図 18 鉱床間における閃亜鉛鉱中の FeS 量の比較.

## 8 Fe-Mg-炭酸塩鉱物

Fe-Mg-炭酸塩鉱物である苦灰石-アンケル石固溶体および菱苦土鉱-菱鉄鉱固溶体は、 $Fe^{2+}$  と Mg を主成分としており、また両者とも置換関係にある。これらの炭酸塩鉱物の Mg 値 (Mg/Mg+Fe) は熱水中の  $fO_2$  条件に応じて変化する (Ellis and Hiroi, 1997)。また  $fO_2$  が高い酸化的环境下で晶出した炭酸塩鉱物の Mg 値は、還元的な环境下で形成されたものよりも高いことが知られている (Ellis and Hiroi, 1997)。Fe-Mg-炭酸塩鉱物は、岩船岩体に伴う 5 鉱床 (脇川、重石、神徳、鍋倉、塩野町鉱山)、早田岩体に伴う 6 鉱床 (黒森、大広、砂川朝日、本庫、八久和、早田川鉱山) の計 11 ヶ所の鉱床から見出された。西田川岩体に伴う鉱床群では福栄邨鉱山から Fe や Mg を含まない方解石が見られるのみで、苦灰石などの Fe-Mg-炭酸塩鉱物は産出しない。上記 11 ヶ所の鉱床産の Fe-Mg-炭酸塩鉱物を分析し、得られた Mg 値を表 11 に示す。また得られた組成を三角図にプロットした (図 19)。

岩船岩体に伴う鉱床群のものはいずれも菱鉄鉱であり、Mg 値も 0 ~ 0.36 (平均: 0.13) であり、低い値を示す (図 19)。特に鍋倉鉱山や塩野町鉱山産の菱鉄鉱の Mg 値は著しく低い値を示す (表 11)。一方で早田岩体に伴う鉱床群の炭酸塩鉱物の多くが苦灰石であり、大広鉱山のみから菱苦土鉱-菱鉄鉱固溶体が観察される。苦灰石の Mg 値は 0.51 ~ 0.93 (平均: 0.75) であり、高い値を示す (図 19)。また大広鉱山産の菱苦土鉱-菱鉄鉱固溶体の Mg 値は 0.30 ~ 0.62 (平均: 0.49) であり、岩船岩体に伴う鉱床群の菱鉄鉱と比較して Mg 値が高い (図 19)。したがって、Fe-Mg-炭酸塩鉱物の Mg 値は岩船 < 早田であることが判明し、炭酸塩鉱物晶出時の熱水中の  $fO_2$  は岩船よりも早田の方が高かったと考えられる。

表 11 炭酸塩鉱物の Mg 値

岩船			早田		
鉱床名	鉱物名	Mg 値	鉱床名	鉱物名	Mg 値
脇川	菱鉄鉱	0.29 ~ 0.36	黒森	苦灰石	0.76 ~ 0.93
重石	菱鉄鉱	0.05 ~ 0.08	大広	苦灰石	0.51 ~ 0.90
神徳	菱鉄鉱	0.11 ~ 0.19	大広	菱苦土石	0.30 ~ 0.62
鍋倉	菱鉄鉱	0.01 ~ 0.04	砂川朝日	苦灰石	0.57 ~ 0.65
塩野町	菱鉄鉱	0.01 ~ 0.09	本庫	苦灰石	0.72 ~ 0.86
			八久和	苦灰石	0.55 ~ 0.76
			早田川	苦灰石	0.84 ~ 0.92

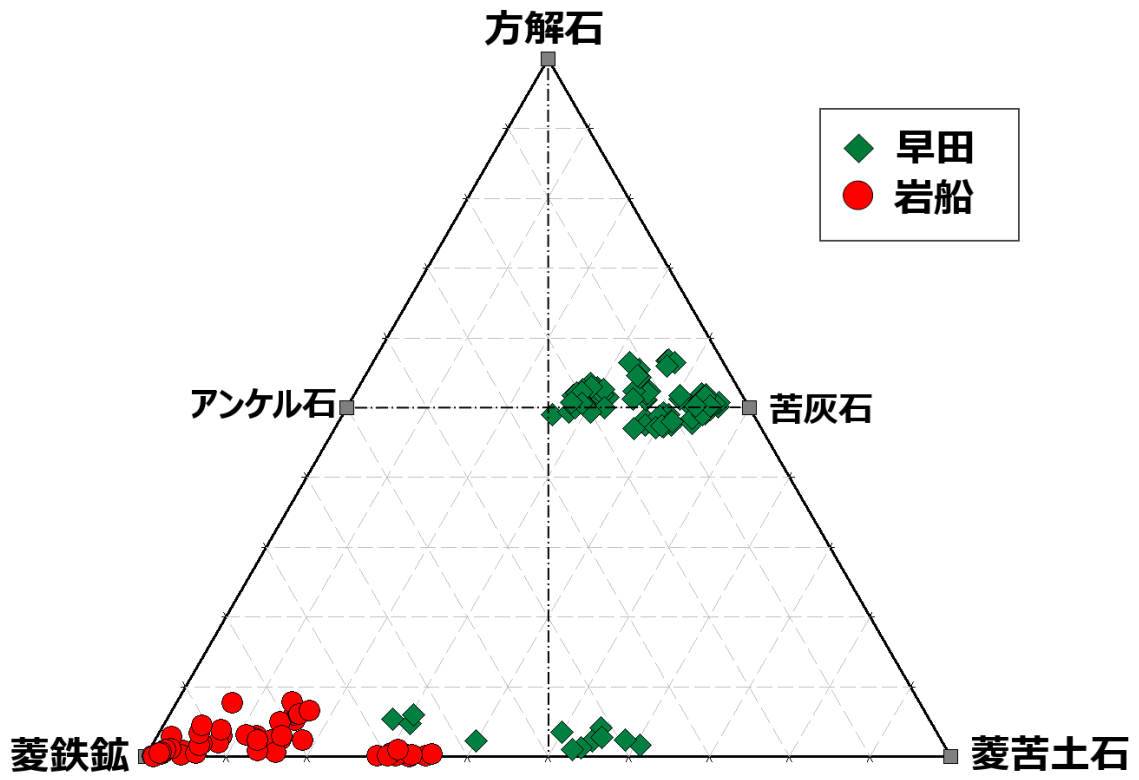


図 19 炭酸塩鉱物の三角図.

## 9 白雲母

### 9.1 白雲母の Mg 値

白雲母  $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH, F)]$  は、黒雲母と同様に 6 配位の Al が少量の Fe と Mg に置換されるため、少量の Fe と Mg が含まれる。白雲母の Mg 値は母岩の  $Mg/(Mg+Fe)$  比または熱水中の  $fO_2$  に依存することが知られている (Wones and Eugster, 1965)。研究地域において、白雲母は一部の鉱床を除き、多くの鉱床から石英に次ぐ主要な脈石鉱物として産出している。岩船岩体に伴う 8 鉱床 (脇川、重石、神徳、鍋倉、塩野町、能化山、観世音、金丸鉱山)、早田岩体に伴う 7 鉱床 (黒森、大広、砂川朝日、本庫、本郷、大張、八久和鉱山)、西田川岩体に伴う 2 鉱床 (福栄邨、万代鉱山) の計 17 ヶ所の白雲母を定量分析した。得られた Mg 値を表 12 に示す。また Mg 値を鉱床群単位で比較したものを図 20 に示す。

表 12 白雲母の Mg 値

岩船		早田		西田川	
鉱床名	Mg 値	鉱床名	Mg 値	鉱床名	Mg 値
脇川	0.04 ~ 0.13	黒森	0.30 ~ 0.48	福栄邨	0.28 ~ 0.49
重石	0.05 ~ 0.19	大広	0.63 ~ 0.71	万代	0.42 ~ 0.50
神徳	0.07 ~ 0.11	砂川朝日	0.58 ~ 0.65		
鍋倉	0.03 ~ 0.16	本庫	0.40 ~ 0.57		
塩野町	0.04 ~ 0.07	本郷	0.43 ~ 0.52		
能化山	0.35 ~ 0.45	大張	0.49 ~ 0.67		
観世音	0 ~ 0.02	八久和	0.70 ~ 0.82		
金丸	0.15 ~ 0.23				

岩船岩体に伴う鉱床群の白雲母の Mg 値は 0 ~ 0.45 (平均: 0.12) であり、3 つの鉱床群の中で最も低い値を示す (図 20)。特に観世音鉱山産のものは、Mg 値がほぼ 0 であり、Mg がほとんど含まれない。反対に早田岩体に伴う鉱床群の白雲母の Mg 値は 0.30 ~ 0.82 (平均: 0.55) であり、最も高い値を示す (図 20)。西田川岩体に伴う鉱床群の白雲母の Mg 値は 0.28 ~ 0.55 (平均: 0.42) であり、岩船と早田の中間的な値を示している (図 20)。母岩である花崗岩類の Mg 値に関しては、岩船花崗岩が 20.3、早田花崗閃緑岩が 43.6、西田川花崗閃緑岩が 38.9 の値を示す (資源エネルギー庁, 1982)。母岩と同様に白雲母の Mg 値は岩船 < 西田川 < 早田の順に増加しているが、母岩の値の範囲を大きく超えている。このことから、白雲母の Mg 値は、熱水中の  $fO_2$  に強く影響されていたと考えられる。したがって、白雲母形成時の熱水中の  $fO_2$  は岩船 < 西田川 < 早田の順に高かったことが示唆される。

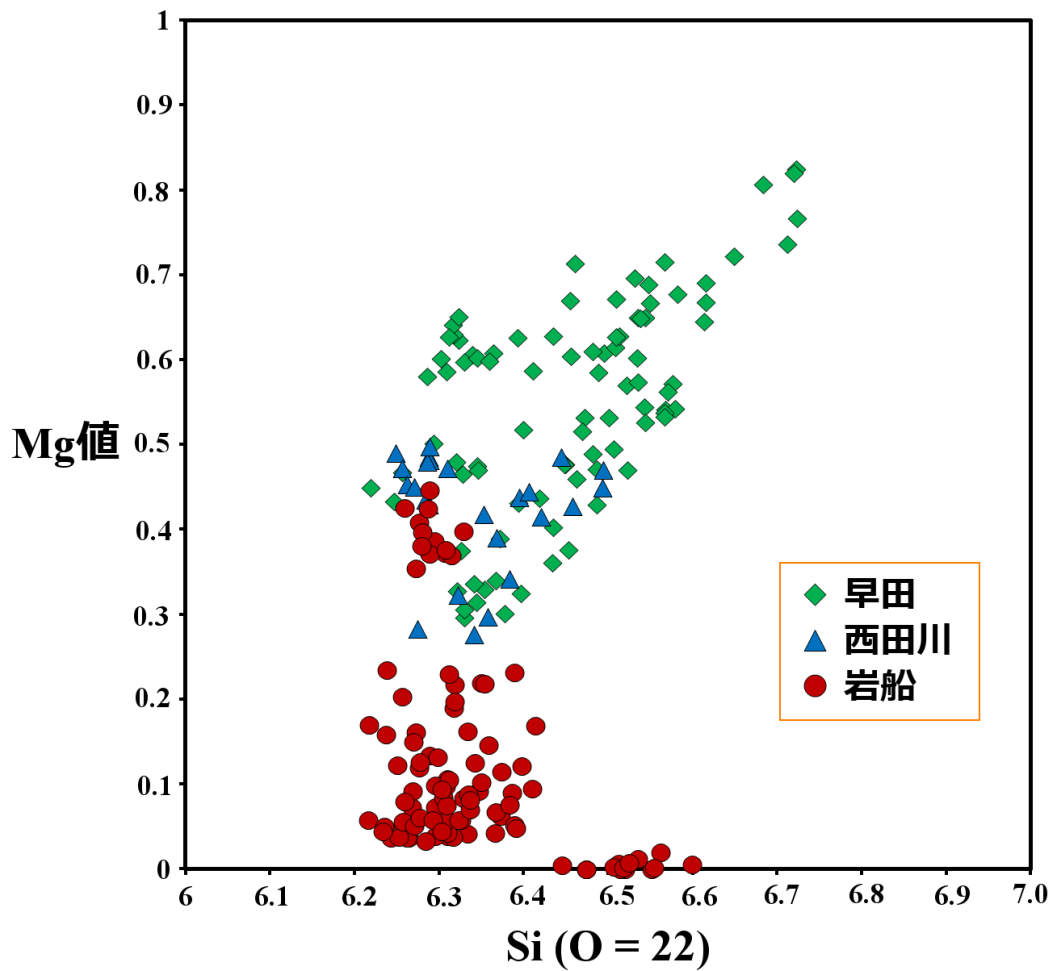


図 20 鉱床群における白雲母の Mg 値の比較.

表 13 白雲母のフッ素量

岩船		早田		西田川	
鉱床名	フッ素量 wt. %	鉱床名	フッ素量 wt. %	鉱床名	フッ素量 wt. %
脇川	0.13 ~ 1.40	黒森	0 ~ 0.36	福栄邨	0.03 ~ 0.53
重石	0.50 ~ 1.58	大広	0 ~ 0.38	万代	0 ~ 0.38
神徳	0.13 ~ 0.77	砂川朝日	0 ~ 0.51		
鍋倉	0.90 ~ 1.67	本庫	0 ~ 0.32		
塩野町	0.83 ~ 1.96	本郷	0 ~ 0.32		
能化山	0.10 ~ 0.48	大張	0 ~ 0.42		
観世音	0.87 ~ 2.07	八久和	0 ~ 0.43		
金丸	0.13 ~ 1.60				



## 9.2 白雲母のフッ素量

白雲母の OH サイトを置換して塩素やフッ素が入る。塩素は全ての鉱床において検出限界以下である。塩素は花崗岩系列に関係なく白雲母に含まれないことから、熱水中では白雲母に塩素が分配されにくいことを示している。一方でフッ素は多くの鉱床の白雲母に含まれている。得られた白雲母のフッ素量を表 13 に示す。また白雲母のフッ素量のヒストグラムを図 21 に示す。

白雲母のフッ素量は、岩船岩体に伴う鉱床群では 0.10 ~ 2.07 wt. % (平均: 0.76 wt. %) であり、フッ素に著しく富んでいる (図 21)。反対に早田岩体に伴う鉱床群では 0 ~ 0.51 wt. % (平均: 0.15 wt. %)、西田川岩体に伴う鉱床群では 0 ~ 0.53 wt. % (平均: 0.18 wt. %) であり、両者ともフッ素に乏しい (図 21)。また両者の半数近くの白雲母のフッ素量が 0 wt. % であり、岩船岩体に伴う鉱床群の白雲母と比較してフッ素に乏しい特徴を示す (図 21)。したがって白雲母のフッ素量は早田 ≒ 西田川 << 岩船 の順であることが判明した。

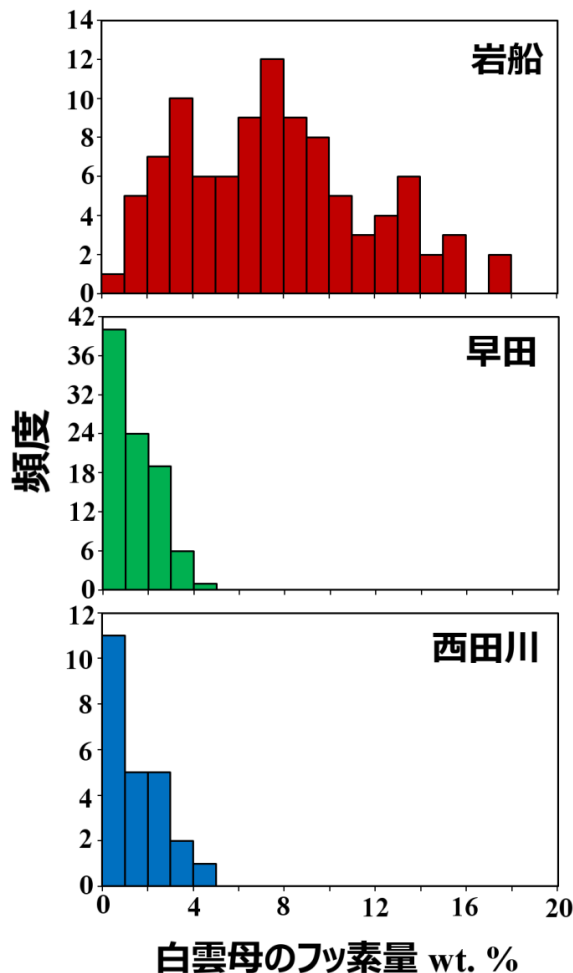


図 21 白雲母に含まれるフッ素量のヒストグラム.

## 10 硫黄同位体比

岩船岩体に伴う 7 鉱床 (脇川、重石、高根水鉛、鍋倉、塩野町、能化山、金丸鉱山)、早田岩体に伴う 7 鉱床 (黒森、大広、砂川朝日、本庫、本郷、大張、八久和鉱山)、西田川岩体に伴う 2 鉱床 (福栄邨、万代鉱山) の計 16 ヶ所の硫化鉱物の硫黄同位体比を分析した。分析対象となった硫化鉱物は黄銅鉱、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、輝水鉛鉱、安四面銅鉱、斑銅鉱、アイキン鉱である。その分析結果を表 14 に示す。

表 14 硫黄同位体比の分析結果

岩船			早田			西田川		
鉱床名	鉱物名	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	鉱床名	鉱物名	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	鉱床名	鉱物名	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
脇川	輝水鉛鉱	-0.2	黒森	硫砒鉄鉱	+2.1	福栄邨	黄銅鉱	-0.4
脇川	硫砒鉄鉱	-0.3	黒森	黄鉄鉱	+4.4	福栄邨	黄鉄鉱	+0.3
脇川	閃亜鉛鉱	+0.6	大広	黄銅鉱	+1.3	福栄邨	輝水鉛鉱	+1.6
重石	輝水鉛鉱	-0.6	大広	黄鉄鉱	+3.3	万代	黄銅鉱	+1.0
重石	黄鉄鉱	-0.4	大広	閃亜鉛鉱	+1.6	万代	硫砒鉄鉱	+1.5
高根	輝水鉛鉱	-0.5	大広	輝水鉛鉱	+2.5			
高根	閃亜鉛鉱	-0.2	砂川朝日	黄銅鉱	+1.1			
鍋倉	黄銅鉱	+0.2	砂川朝日	閃亜鉛鉱	+1.1			
鍋倉	黄鉄鉱	+0.3	砂川朝日	硫砒鉄鉱	+1.9			
鍋倉	閃亜鉛鉱	+0.1	砂川朝日	硫砒鉄鉱	+2.9			
塩野町	輝水鉛鉱	+1.3	本庫	黄銅鉱	+1.1			
塩野町	黄鉄鉱	+1.4	本庫	輝水鉛鉱	+2.0			
能化山	黄鉄鉱	+1.5	本郷	黄銅鉱	+1.9			
金丸	輝水鉛鉱	-0.4	本郷	安四面銅鉱	+2.2			
金丸	黄鉄鉱	-0.3	大張	黄銅鉱	+2.1			
			大張	黄銅鉱	+2.5			
			大張	黄銅鉱	+2.7			
			大張	斑銅鉱	+2.4			
			大張	安四面銅鉱	+3.9			
			大張	閃亜鉛鉱	+3.9			
			大張	方鉛鉱	+0.8			
			大張	アイキン鉱	+2.1			
			大張	輝水鉛鉱	+2.5			
			大張	硫砒鉄鉱	+3.1			
			大張	黄鉄鉱	+3.5			

八久和	黄銅鉱	+2.4
八久和	安四面銅鉱	+2.1
八久和	輝水鉛鉱	+2.8

初めに鉱床間で硫黄同位体比の分析結果を比較した (図 22)。岩船花崗岩に伴う鉱床群から得られた  $\delta^{34}\text{S}$  は  $-0.6 \sim +1.5 \%$  である。また先行研究で大徳鉱山の黄銅鉱から  $-1.7 \%$  が報告されている (Ishihara and Sasaki, 2002)。先行研究の結果を合わせると、岩船における  $\delta^{34}\text{S}$  は  $-1.7 \sim +1.5 \%$  (平均:  $+0.1 \%$ ) であり、3つの鉱床群の中で最も軽い値を示している。一方で早田岩体に伴う鉱床群の  $\delta^{34}\text{S}$  は  $+0.8 \sim +4.4 \%$  (平均:  $+2.3 \%$ ) であり、3つの鉱床群の中で最も重い値を示している。西田川岩体に伴う鉱床群の  $\delta^{34}\text{S}$  は  $-0.4 \sim +1.6 \%$  (平均:  $+0.8 \%$ ) であり、岩船と早田との中間的な値を示している。したがって、全硫化鉱物の硫黄同位体比は岩船 < 西田川 < 早田の順に重くなることが判明した。しかし、同一鉱床では、鉱物ごとに硫黄同位体比が異なる場合が多く (図 22)、鉱物の同位体分別係数が異なることに起因していると考えられる。そのため、鉱物ごとに硫黄同位体比を比較しなければならない。

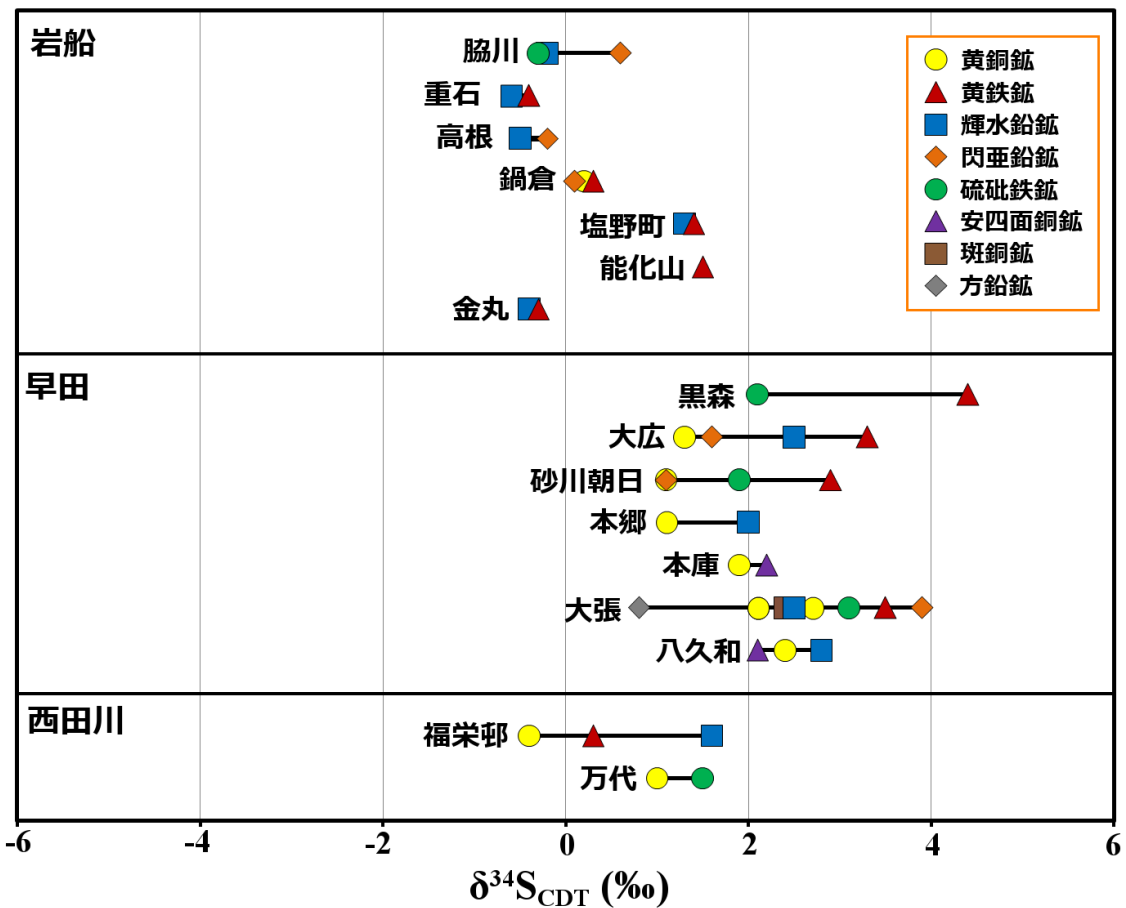


図 22 各鉱床における硫化鉱物の硫黄同位体比。

次に各鉱物（輝水鉛鉱、黄銅鉱、黄鉄鉱、硫砒鉄鉱、閃亜鉛鉱）の硫黄同位体比を比較した。輝水鉛鉱の  $\delta^{34}\text{S}$  は、岩船で  $-0.6 \sim +1.5\text{‰}$ 、西田川で  $+1.6\text{‰}$ 、早田で  $+2.0 \sim +2.8\text{‰}$  である（図 23-A）。黄銅鉱の  $\delta^{34}\text{S}$  は、岩船で  $-1.7 \sim +0.2\text{‰}$ 、西田川で  $-0.4 \sim +1.0\text{‰}$ 、早田で  $+1.1 \sim +2.7\text{‰}$  である（図 23-B）。黄鉄鉱の  $\delta^{34}\text{S}$  は、岩船  $-0.4 \sim +1.5\text{‰}$ 、西田川  $+0.3\text{‰}$ 、早田  $+2.9 \sim +4.4\text{‰}$  である（図 23-C）。硫砒鉄鉱の  $\delta^{34}\text{S}$  は岩船  $-0.3\text{‰}$ 、西田川  $+1.5\text{‰}$ 、早田  $+1.9 \sim +3.1\text{‰}$  である（図 23-D）。閃亜鉛鉱の  $\delta^{34}\text{S}$  は岩船  $-0.2 \sim +0.6\text{‰}$ 、早田  $+1.1 \sim +3.9\text{‰}$  である（図 23-E）。鉱床群全体の  $\delta^{34}\text{S}$  と同様に、岩船 < 西田川 < 早田の順に重くなることが判明した。

最後に、硫化鉱物ペアを利用した同位体温度計（Ohmoto and Rye, 1979）を試みてみた。大広鉱山産の黄鉄鉱-黄銅鉱ペアから得られた温度が  $145^\circ\text{C}$  を示すなど、適当な温度範囲が得られなかった。、研究地域で同位体温度計が適用できなかった原因として、硫化鉱物のペアが非平衡で晶出したとに起因すると考えられる。

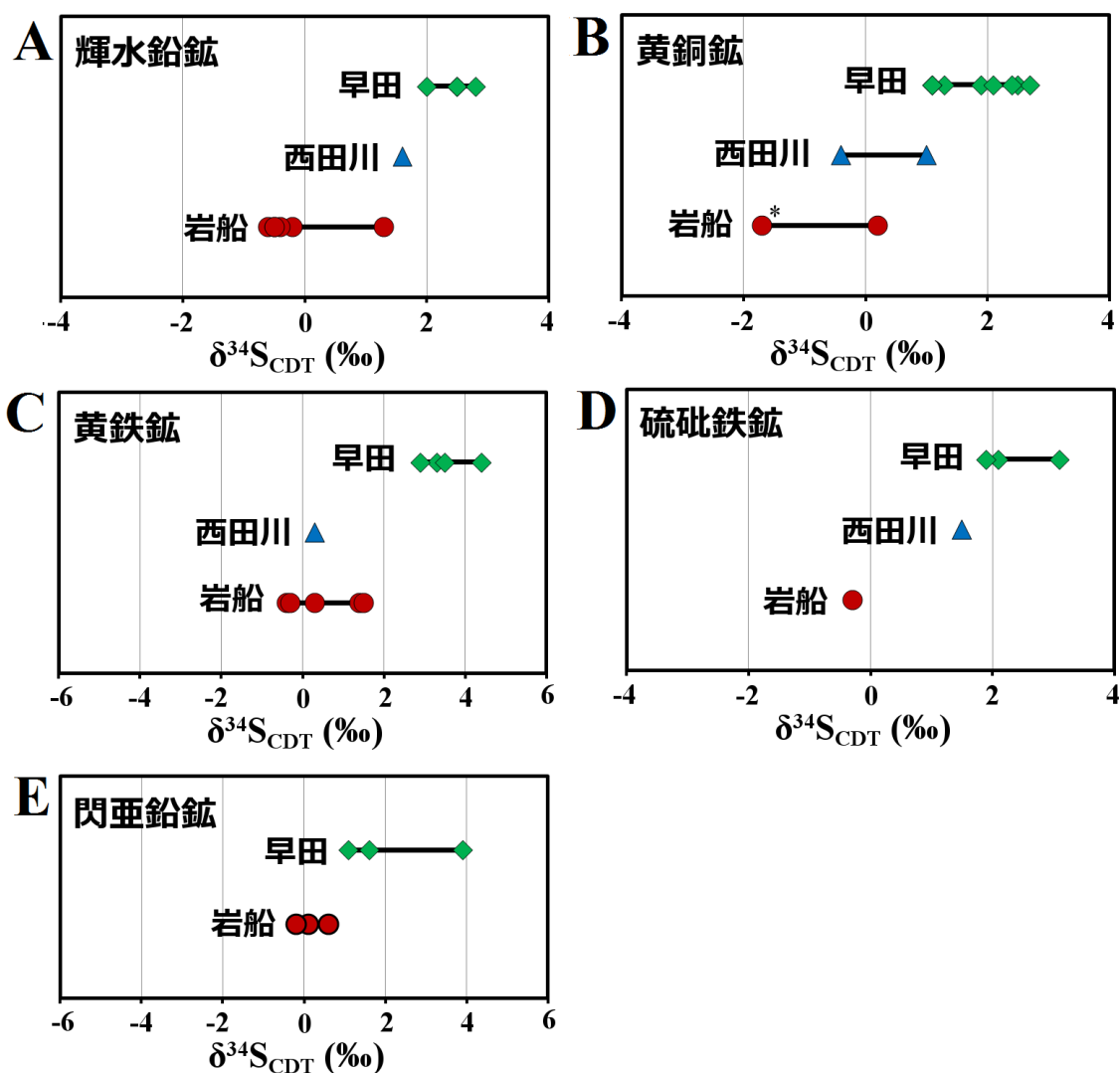


図 23 各鉱物の硫黄同位体比: A 輝水鉛鉱. B 黄銅鉱. C 黄鉄鉱. D 硫砒鉄鉱. E 閃亜鉛鉱.

## 11 流体包有物と鉱床の生成温度

石英中に流体包有物が含まれるが、全般的にサンプルの状態が悪く、測定向きのサンプルが比較的少なかった。岩船岩体に伴う3鉱床(脇川、重石、金丸鉱山)、早田岩体に伴う3鉱床(砂川朝日、大張、八久和鉱山)、西田川岩体に伴う1鉱床(福栄邨鉱山)の計7ヶ所の流体包有物を分析した。岩船岩体に伴う鉱床群の流体包有物は、いずれも気液2相包有物であり、またその大きさも5  $\mu\text{m}$  以下で小さい(図24-A)。包有物の気/液比は様々である。早田岩体に伴う鉱床群の流体包有物は、いずれも気液2相包有物である(図24-B)。またその大きさは5-10  $\mu\text{m}$  であり、最大で20  $\mu\text{m}$  にも達する。岩船や西田川と比較して、流体包有物の大きさが大きい特徴を示す。気/液比はバラつくものの、高いものが比較的多い。西田川岩体に伴う鉱床群の流体包有物は、いずれも気液2相包有物であり、またその大きさも5  $\mu\text{m}$  以下で全体的に小さい(図24-C)。また気/液比の低い包有物が多いが、一部に気/液比の高いものが見られる。3つの鉱床群とも娘鉱物を含む多相包有物は観察されなかった。また全体的に初生包有物が少なく、二次包有物または擬二次包有物の割合が多い。

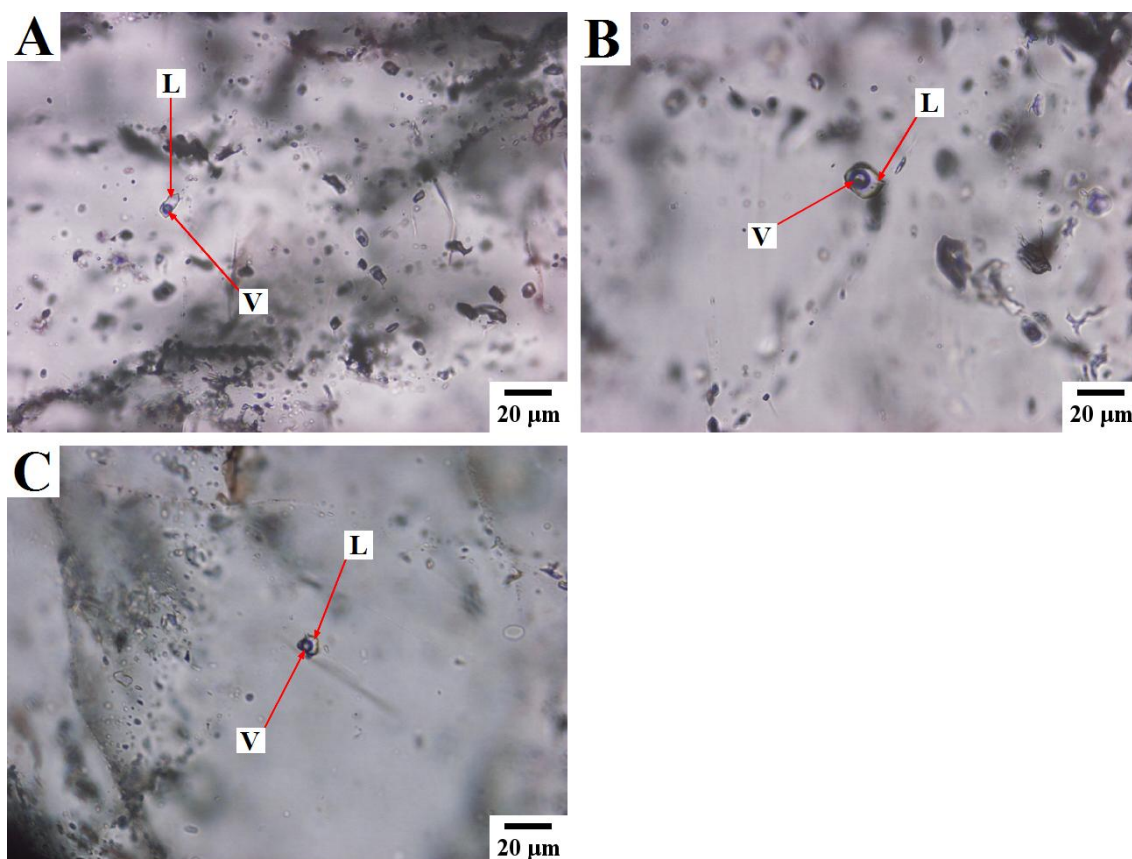


図24 石英中に観察される流体包有物: A 気液2相包有物 (岩船岩体に伴う鉱床群). B 気液2相包有物 (早田岩体に伴う鉱床群). C 気液2相包有物 (西田川岩体に伴う鉱床群).

気液 2 相の初生包有物を分析対象として加熱冷却実験を行い、均質化温度と融点温度を測定した。融点温度から Rodder (1984) の換算式を用いて塩濃度を求めた。得られた均質化温度および塩濃度を表 15 に示す。また両者のヒストグラムを図 25 に示す。

表 15 流体包有物の均質化温度と塩濃度

	岩船	早田	西田川
均質化温度 °C	225 ~ 340	均質化温度 °C 245 ~ 398	均質化温度 °C 190 ~ 346
塩濃度 wt. %	0.0 ~ 8.7	塩濃度 wt. % 0.5 ~ 14.1	塩濃度 wt. % 0.2 ~ 10.5

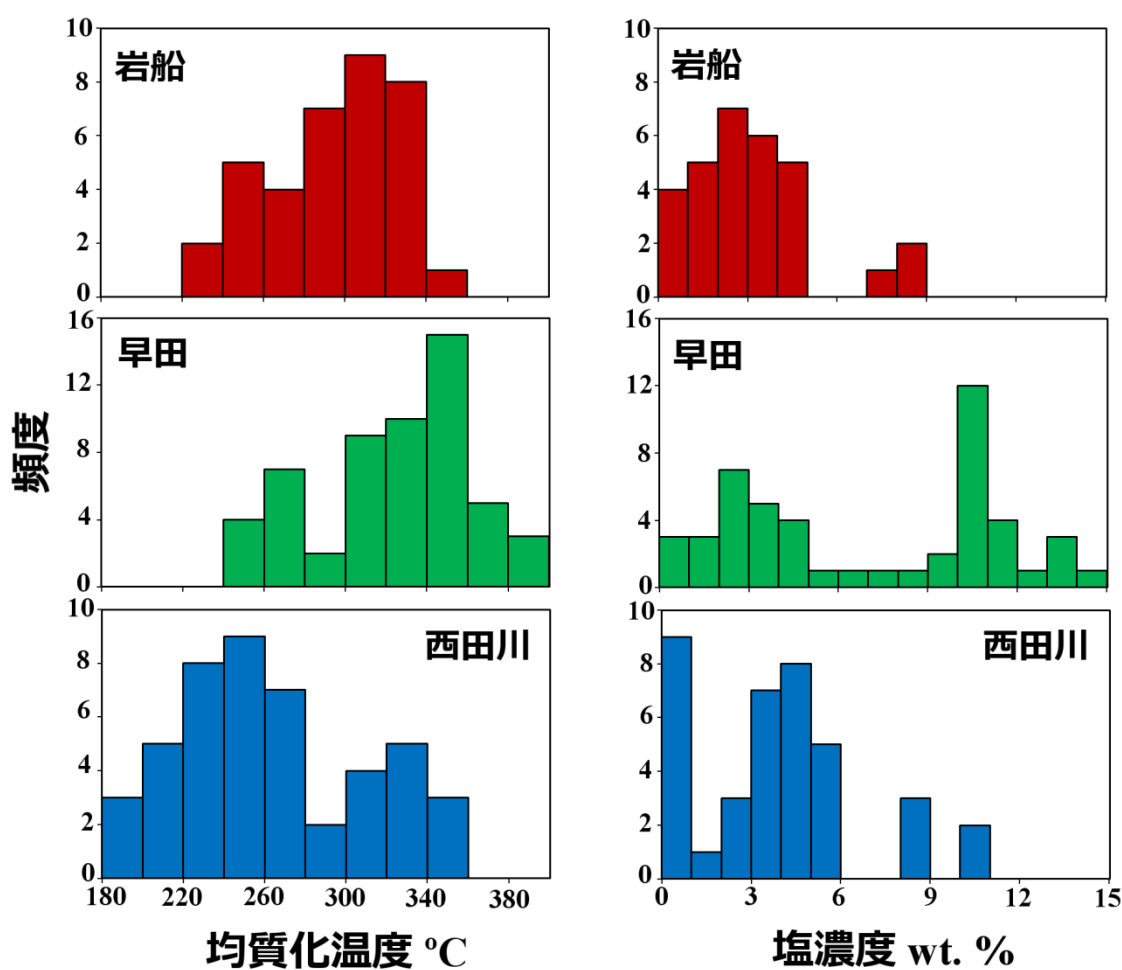


図 25 流体包有物の均質化温度および塩濃度のヒストグラム。

岩船岩体に伴う鉱床群では均質化温度は 225 ~ 340 °C (平均; 292 °C)、早田岩体に伴う鉱床群では 245 ~ 398 °C (平均; 323 °C)、西田川岩体に伴う鉱床群では 190 ~ 346 °C (平均; 263 °C) である。いずれも温度範囲が広く、バラついている (図 25)。塩濃度は岩船岩体に伴う鉱床群で 0.0 ~ 8.7 wt. % (平均 3.0 wt. %)、早田岩体に伴う鉱床群で 0.5 ~ 14.1 wt. % (平均 7.1 wt. %)、

西田川岩体に伴う鉍床群で 0.2 ~ 10.5 wt. % (平均 4.0 wt. %) である (表 15)。早田岩体に伴う鉍床群の塩濃度が、岩船・西田川に伴う鉍床群よりも高い値を示している (図 25)。

均質化温度から鉍床の生成温度を得るためには、圧力補正を行わなければならない。そこで今回は花崗岩の黒雲母を用いた圧力補正を行った。一般に花崗岩類の固結圧力は角閃石地質圧力計 (e.g. Hollister et al. 1987) が用いられるが、2 kb 以下の浅い環境では、低圧下における花崗岩ソリダスの熱的影響に起因する誤差が大きくなるので適用できない (e.g. Hollister et al. 1987)。さらに金属鉍床は一般に 2 kb 以下の圧力下で形成されるものが多い (Uchida et al., 2007)。そこで本研究では、黒雲母地質圧力計  $P \text{ (kb)} = 3.03 \times {}^T\text{Al} - 6.53 \text{ (}\pm 0.33\text{)}$  (Uchida et al., 2007) を適用した。黒雲母は花崗岩ソリダスの末期に形成される。黒雲母の  ${}^T\text{Al}$  量と、閃亜鉛鉍および角閃石地質圧力計から求めた花崗岩の固結圧力との良い相関が示されているので、鉍床の生成圧力の推定に適用される (Uchida et al., 2007)。酸素数を 22 とした時の黒雲母の Al 量は、岩船花崗岩で 2.52 apfu、早田花崗閃緑岩で 2.38 apfu、西田川花崗閃緑岩で 2.54 apfu である。黒雲母地質圧力計から得られた花崗岩の固結圧力は岩船花崗岩で 1.1 kb、早田花崗閃緑岩で 0.7 kb、西田川花崗閃緑岩で 1.2 kb である。したがって、得られた花崗岩の固結圧力を用いて、塩濃度を考慮しながら Rodder (1984) に基づいて圧力補正を行うと、鉍床の生成温度は岩船花崗岩に伴う鉍床群で 290 ~ 470 °C、早田で 310 ~ 460 °C、西田川で 270 ~ 480 °C であると推定される。ここで推定された生成温度は参考値程度に過ぎないため、生成温度に関する細かな議論については扱わないことにする。

## 12 考察

### 12.1 鉍化作用の酸化/還元条件とビスマス鉍物相との対応関係

花崗岩マグマの酸化/還元条件は、マグマ固結末期の熱水系-金属鉍化作用へも引き継がれる。すなわち酸化的な磁鉄鉍系花崗岩由来の鉍化熱水は相対的に  $fO_2$ 、 $fS_2$  が高い。反対に還元的なチタン鉄鉍系花崗岩由来の鉍化熱水は  $fO_2$  および  $fS_2$  が低い (Ishihara, 1981; Tsukimura et al., 1987)。さらに鉍化作用の酸化/還元条件の相違に起因して、チタン鉄鉍系よりも磁鉄鉍系花崗岩に銅、鉛、亜鉛などの硫化物鉍床が形成されやすいと考えられている (Ishihara, 1981; 浦辺, 1984)。

研究地域において、岩船岩体はチタン鉄鉍系 (還元的)、西田川岩体は中間系 (中間的)、早田岩体は磁鉄鉍系花崗岩 (酸化的) に分類され、花崗岩の酸化/還元条件がそれぞれ異なっている。また付随する鉍化作用に関しても、岩船岩体では W-Mo-Sn 鉍化作用、早田岩体では Au-Cu-Pb-Zn-Bi-Mo 鉍化作用が見られ、Ishihara (1981) で示された花崗岩系列と鉍化作用との対応関係に概ね一致している。一方で中間的な西田川岩体では Mo-Cu-As 鉍化作用が見られ、反対に Sn-W 鉍化作用が全く見られない。むしろ磁鉄鉍系花崗岩に伴う鉍化作用を示しているため、中間的からやや酸化的な鉍化作用であると考えられる。

今回、3つの鉍床群のビスマス鉍物を鉍物学的に研究した結果、鉍床群ごとにビスマス鉍物相が異なることが判明した。すなわち還元的な岩船岩体に伴う鉍床群では自然蒼鉛および輝蒼鉛鉍に富んでいる。中間からやや酸化的な西田川岩体に伴う鉍床群では輝蒼鉛鉍に富んでいる。酸化的な早田岩体に伴う鉍床群ではビスマス硫塩鉍物に富むことである。3つの鉍床群におけるビスマス鉍物相の相違は、花崗岩マグマ固結時から引き継がれる鉍化作用の酸化/還元条件の相違に起因していると考えられる。以下、初めにビスマス鉍物相の特徴と花崗岩系列との対応関係について、ビスマス鉍物の鉍物学的特徴を比較検討しながら議論する。次に、ビスマス鉍物を形成した鉍化作用の  $fO_2$ 、 $fS_2$  条件を議論し、花崗岩の酸化/還元条件が付随するビスマス鉍化作用を支配したのか検証する。

#### 12.1.1 ビスマス鉍物相の考察

##### 自然蒼鉛

自然蒼鉛は一般的にチタン鉄鉍系花崗岩に関連する W-Sn 鉍床から多く産出している。国内では恵比寿鉍山 (石橋, 1955) や大谷、鐘打鉍山 (今井ほか, 1972) など、海外では中国の柿竹園鉍山 (Lu et al., 2003) やオーストラリアの Wolfram Camp 鉍床群 (Plimer, 1974) などとその例に相当する。

チタン鉄鉍系の岩船岩体に伴う鉍床群では、自然蒼鉛が主要なビスマス鉍物相として産出しており、また肉眼サイズの結晶が3つの鉍床群の中で唯一観察される。反対に早田お



よび西田川岩体に伴う鉍床群では、自然蒼鉛は希にしか見られず、さらにその結晶サイズも小さい。岩船岩体に伴う鉍床群のみ、上記で述べた自然蒼鉛とチタン鉄鉍系花崗岩に伴う W-Sn 鉍床との関係に一致している。したがって、羽越地域における自然蒼鉛の産出は花崗岩系列に支配されることを示している。

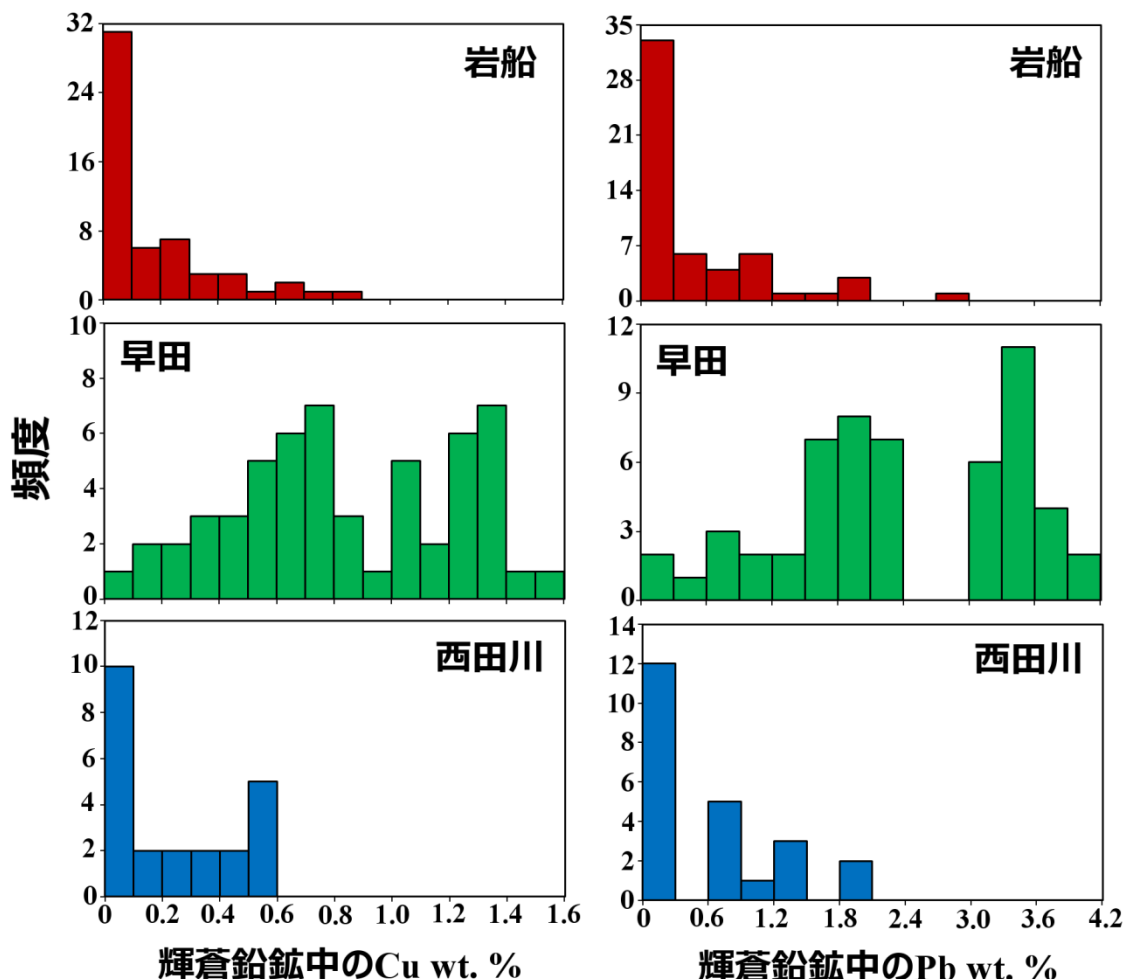


図 26 輝蒼鉛鉍中の Cu および Pb 含有量のヒストグラム。

### 輝蒼鉛鉍

輝蒼鉛鉍はチタン鉄鉍系から磁鉄鉍系の幅広い鉍床に産出しているが、特にチタン鉄鉍系の Sn-W 鉍床では自然蒼鉛と共に主要なビスマス鉍物として産出している。先で述べた鐘打鉍山 (今井ほか, 1972) や中国の柿竹園鉍山 (Lu et al., 2003) などその例に当たる。また輝蒼鉛鉍は  $\text{Bi}^{3+} + \square \leftrightarrow \text{Cu}^{+} + \text{Pb}^{2+}$  の置換 (Makovicky and Makovicky, 1978) により、少量の Cu や Pb を含む場合がある。

岩船岩体に伴う鉍床群の輝蒼鉛鉍は、自然蒼鉛と共に主要なビスマス鉍物相として見出され、石英中に単独で産出するものが多い。また化学組成も端成分に近いものが多いが、

一部の輝蒼鉛鉱に少量の Cu や Pb が含まれる場合がある (図 26)。西田川岩体に伴う鉱床群では、輝蒼鉛鉱が主要なビスマス鉱物相として石英中に産出している。少量だが Cu と Pb が含まれており、その含有量は岩船のものと類似している (図 26)。一方で早田岩体に伴う鉱床群では、輝蒼鉛鉱の産出は比較的少ないが、黄銅鉱や方鉛鉱などの硫化鉱物を伴って産出する (図 14-B)。また 3 つの鉱床群の中で Cu と Pb が最も多く含まれており (図 26)、一部は pekoite 近くまで組成が変化している (図 13-B)。したがって、輝蒼鉛鉱の存在量や共生関係、化学組成は早田および岩船・西田川間で異なっており、花崗岩系列に起因した鉱化作用の相違を反映していると考えられる。

### ビスマス硫塩鉱物

ビスマス硫塩鉱物は、山陰帯の伊茂岡鉱山 (荳木ほか, 1975) や白川帯の神岡鉱山 (Mariko et al, 1996) などの磁鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床では主要な鉱物相として産出する。また斑銅鉱や方鉛鉱などの硫化鉱物と共生している場合が多い。特に Cu-Bi-S 系や Cu-Pb-Bi-S 系は、伊茂岡鉱山 (荳木ほか, 1975) や羽出鉱山 (加藤, 1973) などの Cu-Bi 鉱床に産出しやすい傾向が知られている。

早田岩体に伴う鉱床群では、ビスマス硫塩鉱物が主要なビスマス鉱物相として産出し、黄銅鉱や斑銅鉱、方鉛鉱などの硫化鉱物と密接に共生している。またウィチヘン鉱などの Cu-Bi-S 系、アイキン鉱などの Cu-Pb-Bi-S 系、コサラ鉱などの Pb-(Ag)-Bi-S 系など様々な鉱物相が見られる。特に Cu-Bi-S 系、Cu-Pb-Bi-S 系鉱物が特徴的に観察されるため、早田岩体に伴う鉱床群は、上記で述べた磁鉄鉱系花崗岩に伴う Cu-Bi 鉱床のビスマス鉱物相と調和的である。反対に、岩船および西田川岩体に伴う鉱床群ではビスマス硫塩鉱物は少量しか産出せず、また両者とも大半がコサラ鉱などの Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物である。ウィチヘン鉱などの Cu-Bi-S 系は全く見られず、わずかに Cu-Pb-Bi-S 系のアイキン鉱 (神徳鉱山) やクルプカ鉱 (福栄邨鉱山) が伴われる程度である。したがって、早田岩体に伴う鉱床群における Cu-Bi-S 系や Cu-Pb-Bi-S 系鉱物が多量に形成された事実は、磁鉄鉱系花崗岩に伴う鉱化作用を反映している。

Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物に関しては、磁鉄鉱系の神岡鉱山 (Mariko et al., 1996)、中間系の鳳凰山地域の鉱床群 (Nakashima et al., 1981)、チタン鉄鉱系の西南日本内帯の錫鉱床群 (根建ほか, 1990) など花崗岩系列に関係なく産出している。研究地域においても、Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物は 3 つの鉱床群から共通的に産出している。コサラの化学組成に関しては、少量の Ag と Cu が常に含まれており、特に Ag は類似した含有量を示している (図 27)。Cu の含有量も 3 つの鉱床群間で類似しているが、早田岩体に伴う鉱床群のものがやや多く含まれている (図 27)。リリアン鉱-グスタフ鉱固溶体に関しては、いずれも両端成分間で幅広い固溶体を形成しており、類似した化学組成を示している。これらの事実から、Pb-(Ag)-Bi-S 系鉱物は、Cu-Bi-S 系や Cu-Pb-Bi-S 系鉱物とは異なり、花崗岩系列に関係なく生成されやすいことを示している。しかし、早田岩体に伴う鉱床群のコサラ鉱が最も Cu に富む特徴を示すこと

から、コサラ鉱の化学組成は花崗岩系列に応じて異なることを示している。

この他の特徴として、早田岩体に伴う鉱床群の輝蒼鉛鉱やコサラ鉱などのビスマス硫塩鉱物には少量の **Sb** が含まれる。さらに、**Sb** の硫塩鉱物である安四面銅鉱が多量に晶出しており、またウィチヘン鉱などのビスマス硫塩鉱物と共生している場合が多い (図 6-D, 14-E)。一方で岩船および西田川の鉱床群のビスマス硫塩鉱物には **Sb** がほとんど含まれず、ましてや安四面銅鉱も全く産出しない。**Sb** も **Bi** 同様にどちらの花崗岩系列に濃集しやすいのか未だ解明されていない (石原, 2012)。しかし、**Sb** は基本的には輝安鉱などの硫化鉱物として産出するため、磁鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床に濃集しやすいことが予想される。したがって、ビスマス硫塩鉱物中に含まれる **Sb** 量は磁鉄鉱系花崗岩に伴う鉱化作用を反映している可能性が高い。

したがって以上の考察から、ビスマス硫塩鉱物相およびその化学組成は、早田および西田川・岩船間で異なっており、花崗岩系列の違いを反映していると考えられる。

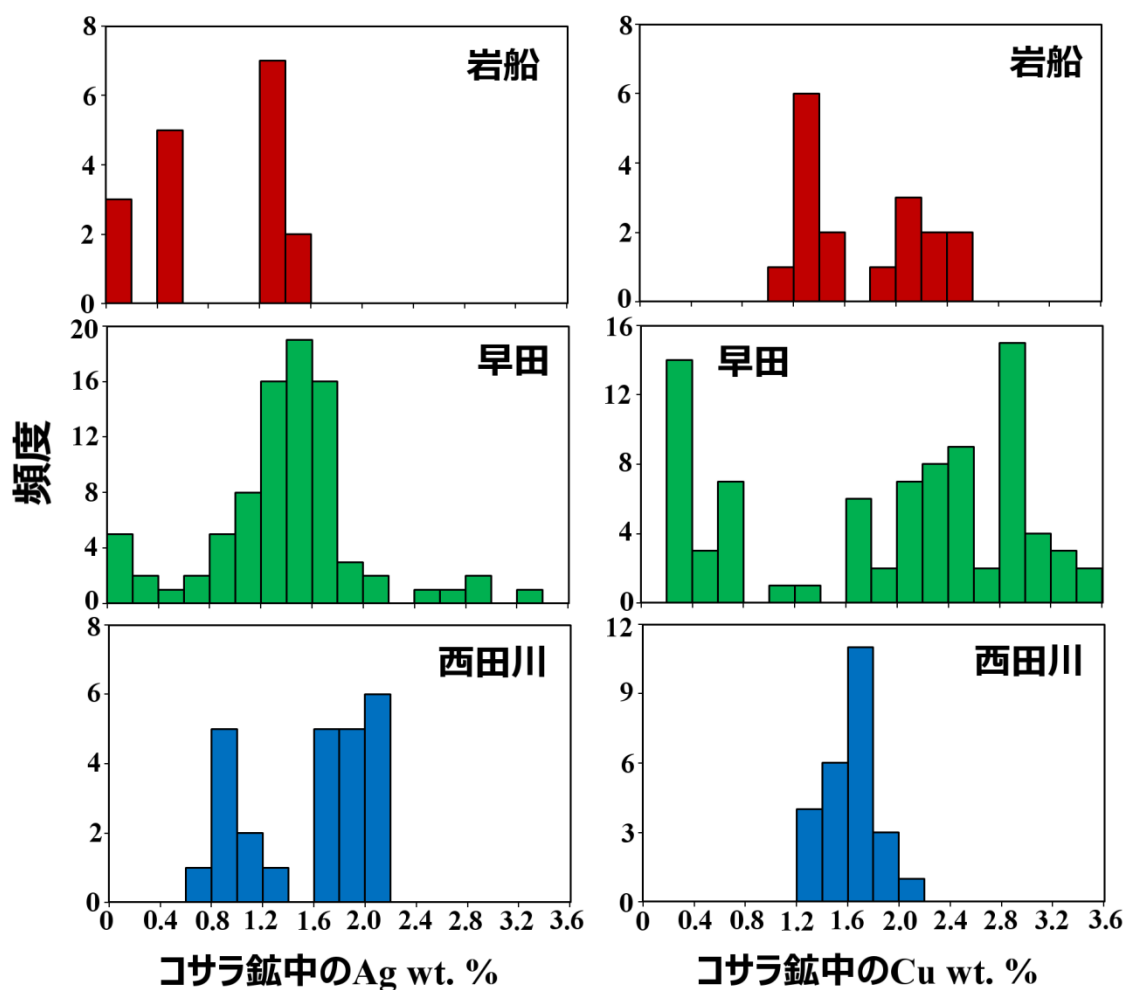


図 27 コサラ鉱中の Ag および Cu 含有量のヒストグラム。

### ビスマス-カルコゲン鉱物

ビスマス-カルコゲン鉱物 (Bi-Te-Se-S 系) は熱水中の温度、 $fS_2$ 、 $fTe_2$  などの物理化学的条件に応じて、その鉱物相が変化することが示されている (Ciobanu and Cook, 2002)。特に酸化的环境下では硫テルル蒼鉛鉱などの  $Bi / (Te + Se + S) < 1$  を示す鉱物、還元的な环境下ではホセ鉱などの  $Bi / (Te + Se + S) > 1$  を示す鉱物が形成されやすい (Ciobanu and Cook, 2002)。実際に鉱化作用の酸化/還元条件に応じて、その鉱物相が変化していることが、ルーマニアの Larga 鉱床群 (Cook and Ciobanu, 2004) やスペインの Rio Narcea 金鉱床地帯 (Cepedal et al., 2006) から報告されている。しかし、花崗岩系列に対応したビスマス-カルコゲン鉱物の鉱物学的な研究はこれまで行われていなかった。

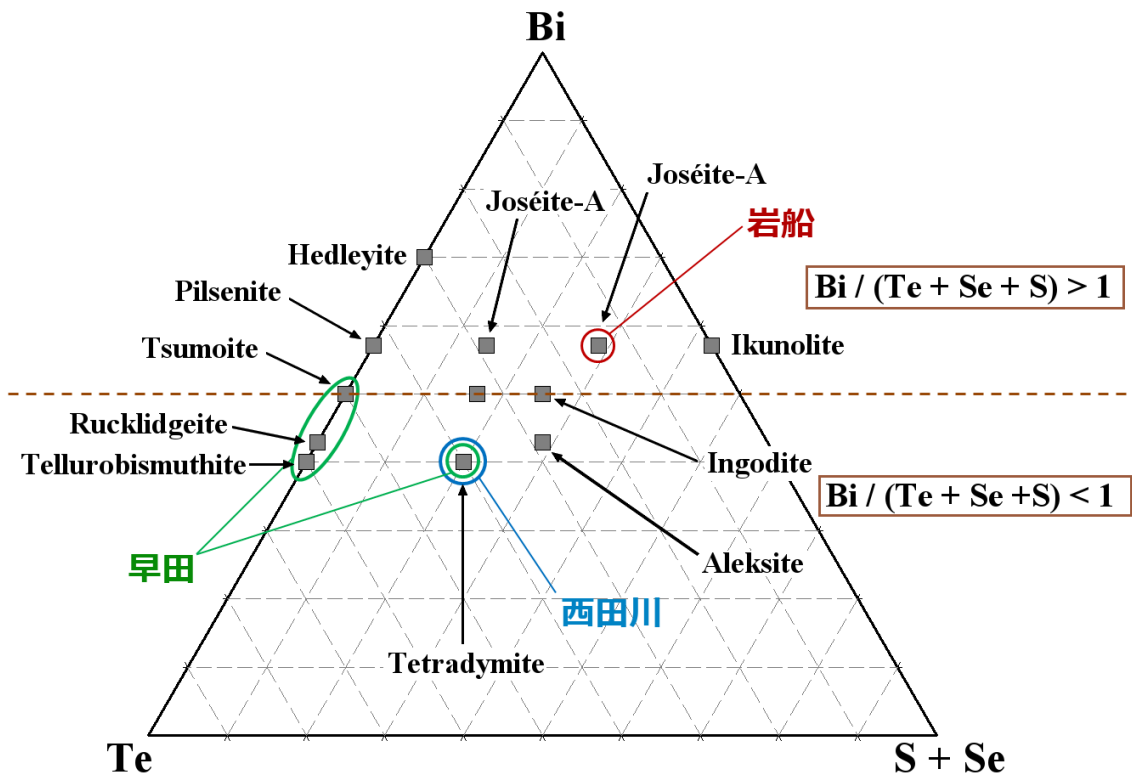


図 28 羽越地域におけるビスマス-カルコゲン鉱物相の比較.

国内において、ビスマス-カルコゲン鉱物は磁鉄鉱系の大谷金山 (山岡, 1981) や三ノ岳鉱山 (上野ほか, 1996)、チタン鉄鉱の大井沢鉱山 (Shimizu et al., 1999) など花崗岩系列に関係なく産出している。テルルに関してはどちらの花崗岩系列に伴う鉱床に濃集しやすいのかわかりかされていない。研究地域では、いずれの鉱床群からビスマス-カルコゲン鉱物が見出されたが、鉱物相がそれぞれ異なっている。すなわち岩船岩体に伴う鉱床群ではいずれも Bi-Te-S 系に属し、ホセ鉱 A など  $Bi / (Te + Se + S) > 1$  を示す鉱物が主に見られる (図 28)。西田川岩体に伴う鉱床群では、いずれも Bi-Te-S 系に属し、 $Bi / (Te + Se + S) < 1$  を示す硫テ

ルル蒼鉛鉱が主に観察される (図 28)。早田岩体に伴う鉱床群では同様に硫テルル蒼鉛鉱が最も多く産出するが (図 28)、 $\text{Bi}/(\text{Te} + \text{Se} + \text{S}) > 1$  を示すホセ鉱 A や生野鉱が伴われる。さらに Bi-Te 系の組成を示すテルル蒼鉛鉱、ラクリッジ鉱、都茂鉱が伴われる (図 28)。また、これらの Bi-Te 系鉱物は、Bi-Te-S 系鉱物よりもテルルフガシティーが高い環境下で形成される (Afifi et al., 1988)。国内でテルル蒼鉛鉱は、北上山地の金鉱床 (山岡, 1981) や白川帯の平瀬鉱山 (根建・高橋, 1975) などの磁鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床から多く産出している。またテルル蒼鉛鉱は、以下の反応式から硫テルル蒼鉛鉱よりもテルルフガシティー ( $f\text{Te}_2$ ) が高い場合に形成される。



上記の式から、早田岩体に伴う鉱床群は、岩船・西田川よりも熱水中のテルルフガシティーが高い環境下で生成したと考えられる。また岩船ではホセ鉱 A、早田・西田川では硫テルル蒼鉛鉱が主に産出しており、ビスマス-カルコゲン鉱物相が花崗岩系列に応じて異なることも判明した (図 28)。したがって、ビスマス-カルコゲン鉱物相は花崗岩系列に支配されやすいことを示している。

一方で Bi-Se 系や Bi-Se-Te 系などのビスマス-カルコゲン鉱物は全く観察されなかった。これらの系に属する鉱物は明延鉱山 (加藤, 1973) などの錫多金属鉱床、河津鉱山 (Shimizu et al., 1988) などの浅熱水性 Au-Ag 鉱床に産出するが多い。また早田岩体では大広鉱山、岩船岩体では神徳および能毛山鉱山から生野鉱が発見されたが、原産地の生野鉱 (Kato, 1959) とは異なり、Se がほとんど含まれていない。この事実から、羽越地域の 3 つの鉱床群の生成条件は、錫多金属鉱床や浅熱水性鉱床とは異なっており、Se が濃集されにくい環境であったと考えられる。

### 12.1.2 $f\text{O}_2$ (酸素フガシティー)

鉄イオンは 2 価 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) と 3 価 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) が存在するため、Fe 鉱物の組み合わせや化学組成は、マグマや熱水中の  $f\text{O}_2$  条件に支配されることが知られている。磁鉄鉱系花崗岩マグマは  $f\text{O}_2$  が高く、マグマ中の  $\text{Fe}^{2+}$  が酸化されて  $\text{Fe}^{3+}$  へ変化し、磁鉄鉱が晶出する (Ishihara, 1977)。このため磁鉄鉱系花崗岩における苦鉄質造岩鉱物 (角閃石や黒雲母) の Mg 値はチタン鉄鉱系花崗岩のものより高いことが知られている (Kanisawa, 1983; Uchida et al., 2007)。また熱水系では、Fe-S-O 系の鉱石鉱物 (磁硫鉄鉱、磁鉄鉱、赤鉄鉱) は、 $f\text{O}_2$  が高い条件下では赤鉄鉱、低い条件下では磁硫鉄鉱が安定であることが知られている。同様に苦鉄質の脈石鉱物に関しても、 $f\text{O}_2$  が高い酸化的な鉱床では、Mg 値の高い鉱物 (Mg に富んだ緑泥石や苦灰石など) が晶出し、 $f\text{O}_2$  が低い還元的な鉱床では Mg 値の低い鉱物 ( $\text{Fe}^{2+}$  に富んだ緑泥石や菱鉄鉱など) が晶出し、脈石鉱物の Mg 値が熱水中の  $f\text{O}_2$  条件により変化することが報告されて

いる (e.g., Skirrow and Walshe, 2002)。

研究地域では、 $fO_2$ の指標となる赤鉄鉱、磁鉄鉱が鉱床中に全く産出せず、岩船岩体に伴う鉱床群のみ磁硫鉄鉱が産出している。これに対し Fe や Mg を含有する脈石鉱物 (炭酸塩鉱物、白雲母) は共通的に産出しており、その Mg 値は、岩船 < 西田川 < 早田の順に上昇していることが判明した。岩船岩体に伴う鉱床群では Mg 値の低い菱鉄鉱 (図 19) や白雲母 (図 20) が産出するのにに対し、早田岩体に伴う鉱床群では Mg 値の高い苦灰石 (図 19) や白雲母 (図 20) が産出する。西田川岩体に伴う鉱床群では両者の中間的な Mg 値を示す白雲母が産出する (図 20)。Mg 値の比較から炭酸塩鉱物および白雲母が晶出した際の $fO_2$ は 岩船 < 西田川 < 早田の順に高かったと考えられる。また岩船岩体に伴う鉱床群のみ磁硫鉄鉱が産出しており、3つの鉱床群の中で $fO_2$ が最も低い事実と調和的である。

次にビスマス鉱物晶出期における熱水中の $fO_2$ について検討していく。鉱物の共生関係から、黄銅鉱や閃亜鉛鉱、ビスマス鉱物などの鉱石鉱物は白雲母の後に晶出している (図 5-A, 図 7-B)。また炭酸塩鉱物より前に晶出している (図 5-B, 図 7-D)。これらの共生関係からビスマス鉱物は、白雲母と炭酸塩鉱物との間に晶出している。したがって、白雲母および炭酸塩鉱物の晶出期の $fO_2$ を考慮すると、ビスマス鉱物形成時の熱水中の $fO_2$ は 岩船 < 西田川 < 早田の順に高かったと考えられ、それぞれの花崗岩の酸化/還元条件と一致している。

### 12.1.3 $fS_2$ (硫黄フガシティー)

硫化鉱物組み合わせや閃亜鉛鉱中の FeS 量は、熱水中の温度- $fS_2$ 条件に支配される (Barton and Toulmin, 1966)。さらに西南日本内帯の花崗岩類に付随する鉱床の $fS_2$ は鉱液の酸化/還元条件に大きく依存しており、磁鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床では閃亜鉛鉱の FeS 量が少なく、チタン鉄鉱系鉱床に伴う鉱床では FeS 量が多いことが報告されている (Tsukimura et al., 1987)。また Fe-S 系の硫化鉱物 (黄鉄鉱、磁硫鉄鉱) に関しては、一般的に $fS_2$ の低い環境下で磁硫鉄鉱が安定であり、反対に $fS_2$ の高い環境下では黄鉄鉱が安定である。

羽越地域におけるビスマス鉱物形成期の $fS_2$ について、閃亜鉛鉱の FeS 量および推定された形成温度に基づいて作成された温度- $fS_2$ ダイアグラム (図 29) から考察していく。ビスマス鉱物は、いずれの鉱床群において閃亜鉛鉱と共生する場合が見られ (図 4-E)、閃亜鉛鉱とほぼ同時期に晶出したと推定される。早田岩体に伴う鉱床群の閃亜鉛鉱の FeS 量が最も少なく (図 18)、磁鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床の範囲 (12 mol. % 以下, Tsukimura et al., 1987) に概ね一致している。さらに Fe-S 系硫化鉱物に関しても、黄鉄鉱のみが見られるため、熱水中の $fS_2$ は最も高かったことを示している (図 29)。反対に岩船岩体に伴う鉱床群では、閃亜鉛鉱の FeS 量が最も多く (図 18)、チタン鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床の範囲 (14 mol. % 以上, Tsukimura et al., 1987) に概ね一致している。さらに3つの鉱床群の中で磁硫鉄鉱が唯一産出している (図 4-F)。このことから、岩船岩体に伴う鉱床群における熱水中の $fS_2$ が最も低かったことを示している (図 29)。西田川岩体に伴う鉱床群の閃亜鉛鉱の FeS 量は両者の中間

的な値を示しており (図 18)、熱水中の  $fS_2$  も両者の中間的であったと考えられる (図 29)。したがって、ビスマス鉱物形成時の熱水中の  $fS_2$  は岩船 < 西田川 < 早田の順に高かったと考えられ、それぞれの花崗岩の酸化/還元条件と一致している。

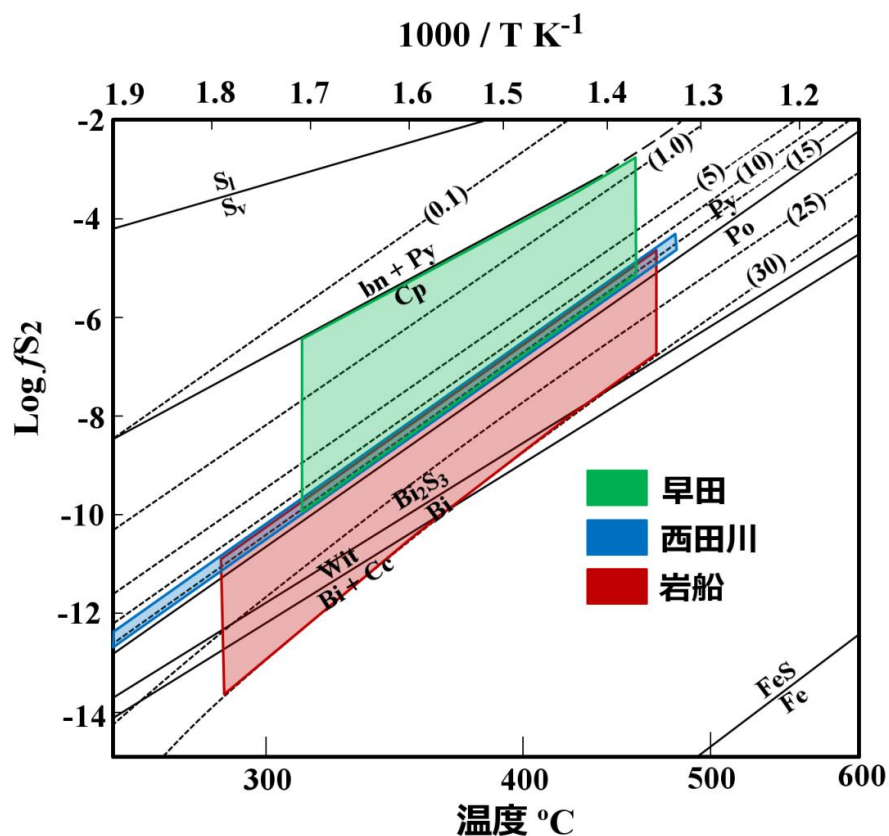


図 29  $fS_2$ -温度ダイヤグラム.

Scott (1983) に基づき作成した.

#### 12.1.4 白雲母のフッ素量

西南日本内帯の花崗岩に含まれるフッ素量は、チタン鉄鉱系花崗岩の方が磁鉄鉱系よりも多く含まれている (石原・寺島, 1977)。またマグマ中でフッ素は不適合元素として挙動するため、マグマ残液に濃集しやすい (Sato, 1980)。その結果、W や Sn を含んだ熱水へ分配され、金属鉱床において Sn-W 鉱物と共に螢石、フッ素燐灰石、フッ素白雲母が形成される。本研究の結果でも、岩船および西田川・早田間で白雲母のフッ素量が大幅に異なることが判明した。すなわち Sn-W を伴うチタン鉄鉱系の岩船岩体に伴う鉱床群では、白雲母はフッ素に著しく富んでいる (図 21)。反対に Sn-W 鉱化作用が全く見られない早田・西田川岩体に伴う鉱床群では、白雲母はフッ素に乏しいことが判明した (図 21)。したがって、白雲母のフッ素量は花崗岩系列を反映していると考えられる。



## 12.1.5 硫黄同位体比

硫化鉱物の硫黄同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) は、硫黄の起源の違いに支配されており、特に花崗岩系列に応じて硫黄同位体比が異なる (Sasaki and Ishihara, 1980)。磁鉄鉱系花崗岩に含まれる硫黄はマグマ由来であり、それに付随する鉱床では重い値を示す。反対に、チタン鉄鉱系花崗岩に含まれる硫黄は地殻物質を起源とする硫酸還元細菌由来であり、それに付随する鉱床では軽い値を示す (Sasaki and Ishihara, 1980; Ishihara and Sasaki, 2002)。特に西南日本内帯では花崗岩系列に対応した対照的な値の分布が見られる。磁鉄鉱系花崗岩に付随する鉱床ではおおよそ正の値 (0.6 ~ +9.5‰) が示されており、反対にチタン鉄鉱系花崗岩に付随する鉱床ではおおよそ負の値 (-10.3 ~ +1.4‰) が示されている (Sasaki and Ishihara, 1980; Ishihara and Sasaki, 2002) (図 30)。磁鉄鉱系花崗岩に付随する鉱床の方がチタン鉄鉱系の鉱床よりも重い値を示す (図 30)。

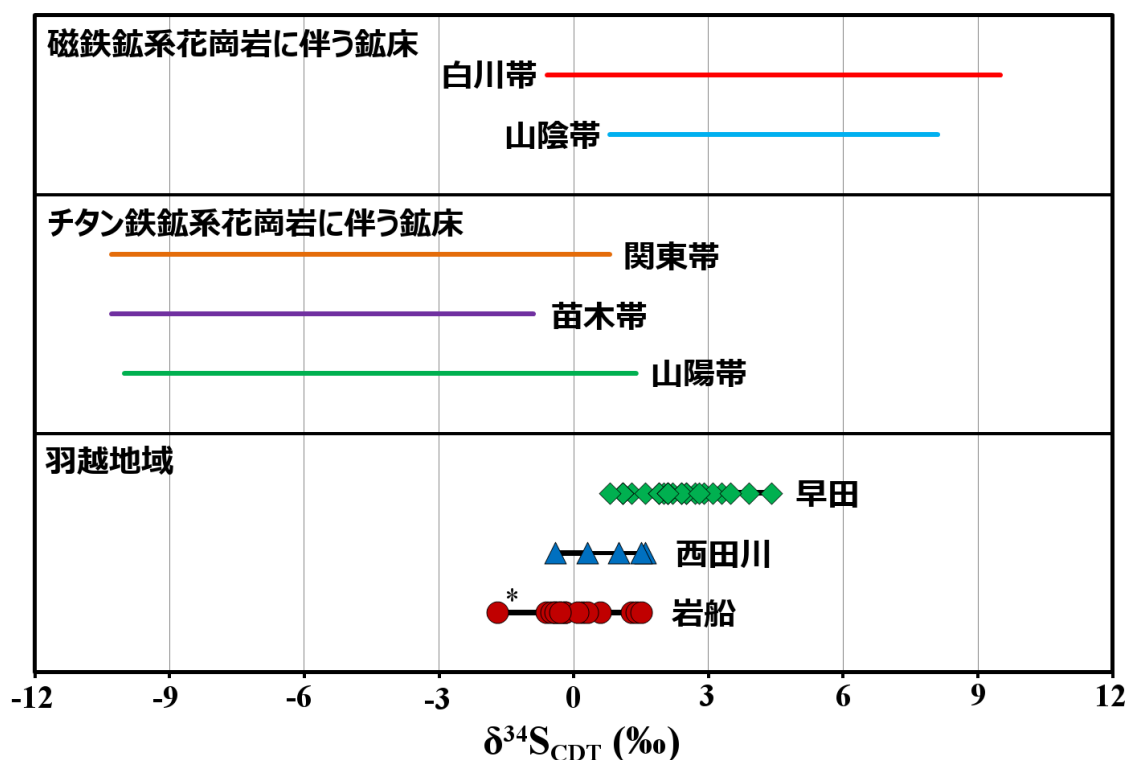


図 30 西南日本内帯と羽越地域の硫化鉱物の硫黄同位体比の比較。

白川帯、山陰帯、関東帯、苗木帯、山陽帯の硫黄同位体比は (Ishihara and sasaki, 2002) を引用した。

羽越地域では、早田岩体に伴う鉱床群の硫黄同位体比が 3 つの鉱床群の中で最も重く、全て正の値 (+0.8~ +4.4‰) を示している。この値は磁鉄鉱系花崗岩に付随する鉱床の範囲 (-0.6 ~ +9.5‰, Ishihara and Sasaki, 2002) に一致している。また同じく磁鉄鉱系の白川帯や山

陰帯と値が類似している (図 30)。反対に岩船岩体に伴う鉍床群の硫黄同位体比は最も軽く、負の値から正の値 (-1.7~+1.5‰) まで変化している。この値はチタン鉄鉍系花崗岩に付随する鉍床の範囲 (-10.3~+1.4‰, Ishihara and Sasaki, 2002) に一致している。また岩船岩体のみ還元的な足尾帯の堆積岩類に貫入しており (菅井, 1973)、3つの鉍床群の中で硫黄同位体比が最も軽い事実と調和的である。さらにこの値の一部がチタン鉄鉍系の山陽帯と類似している (図 30)。西田川岩体に伴う鉍床群の硫黄同位体比は、両者の中間的な値 (-0.4~+1.6‰) を示している (図 30)。さらに硫化鉍物の硫黄同位体比は母岩の全岩硫黄同位体比 (+0.6‰, Sasaki and Ishihara, 1979) と調和的である。このことから西田川岩体に伴う鉍床群は中間的な酸化/還元状態であったことを示している。したがって、3つの鉍床群における硫黄同位体比は、それぞれの花崗岩の酸化/還元条件を反映していると考えられる。

### 12.1.6 花崗岩系列とビスマス鉍物相との対応関係のまとめ

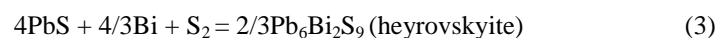
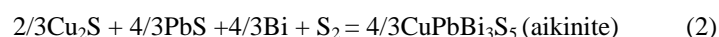
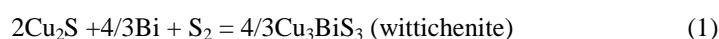
3つの鉍床群におけるビスマス鉍物相、閃亜鉛鉍の FeS 量、炭酸塩鉍物および白雲母の Mg 値、白雲母のフッ素量、硫化鉍物の硫黄同位体比を考察した結果、これらの値は花崗岩系列に対応していることが判明した。これらの事実から、鉍化作用の酸化/還元条件は、母岩である花崗岩から継続していたことを示しており、熱水中の  $fO_2$ 、 $fS_2$  は岩船 < 西田川 < 早田の順に高かったことが示される。すなわち岩船岩体に伴う鉍床群が最も還元的な鉍化作用を示しており、チタン鉄鉍系花崗岩に伴う鉍化作用に一致している。反対に早田岩体に伴う鉍床群が最も酸化的な鉍化作用を示しており、磁鉄鉍系花崗岩に伴う鉍化作用に一致している。一方で西田川岩体に伴う鉍床群は中間からやや酸化的な鉍化作用を示すことが明らかになった。したがって、ビスマス鉍物の形成は上記の鉍化作用の酸化/還元条件に支配されていたと考えられる。すなわち、還元的なチタン鉄鉍系の岩船岩体に伴う鉍床群では自然蒼鉛と輝蒼鉛鉍、酸化的な磁鉄鉍系の早田岩体に伴う鉍床群ではビスマス硫塩鉍物、中間的からやや酸化的な西田川岩体に伴う鉍床群では輝蒼鉛鉍が形成されやすいことが判明した。以上の考察を踏まえて、3つの鉍床群におけるビスマス鉍物の形成メカニズムについて次の項目で議論する。

## 12.2 各鉱床群におけるビスマス鉱物形成メカニズム

自然蒼鉛、輝蒼鉛鉱、硫塩鉱物の安定領域は、熱力学的な計算から、熱水中の  $fS_2$ ,  $fO_2$ , pH、温度に依存している (Tooth et al., 2011)。特にこれらの鉱物の安定領域は熱水中の  $fS_2$ 、温度、Cu および Pb 濃度に著しく支配されている (Craig and Barton, 1973; Tooth et al., 2011)。温度および pH が一定の環境下では、 $fS_2$  と  $fO_2$  が低い場合、輝蒼鉛鉱よりも自然蒼鉛の方が安定である (Barton and Skinner, 1979; Tooth et al., 2011)。それゆえ、自然蒼鉛は  $fS_2$  と  $fO_2$  が低い還元的环境下で形成されやすく、反対に輝蒼鉛鉱やビスマス硫塩鉱物は酸化的な環境下で形成されやすいことが知られている (Skirrow and Walshe, 2002; Cepedal et al., 2006)。しかし、花崗岩の酸化/還元条件に対応したビスマス鉱物の形成メカニズムについてはこれまで全く議論されていなかった。本研究では、羽越地域におけるビスマス鉱物相と花崗岩系列との対応関係が判明した。そこで、各鉱床群におけるビスマス鉱物形成メカニズムについて、 $fS_2$ -温度ダイアグラム (図 29) に基づいて議論していく。

### 12.2.1 早田岩体に伴う鉱床群 (酸化的な鉱化作用)

ビスマスは親銅元素であり、また親鉛性を示すので、熱水中の  $fS_2$  が高く、かつ Cu や Pb などの濃度が高い場合、次の (1)-(3) の反応式 (Craig and Barton, 1973) から、ビスマス鉱物は硫塩鉱物として安定である。またこの場合、ビスマス硫塩鉱物は銅や鉛の硫化鉱物と密接に共生する 경우가多く、例えばウィチヘン鉱と黄銅鉱および斑銅鉱との共生 (e.g. Dobble, 1991; Cepedal et al., 2006) や、コサラ鉱と方鉛鉱との共生関係 (e.g. Paar et al., 1980; Lee and Park, 1995) が世界中の鉱床から報告されている。

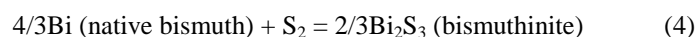


早田岩体に伴う鉱床群では、ウィチヘン鉱やコサラ鉱などの Cu や Pb のビスマス硫塩鉱物が多量に産出し、一方で自然蒼鉛や輝蒼鉛鉱に乏しい特徴が見られる。これまでの考察から、早田岩体に伴う鉱床群は、3つの鉱床群の中で熱水中の  $fS_2$ 、 $fO_2$  が最も高く、酸化的な鉱化作用を示している (図 29)。また3つの鉱床群の中で黄銅鉱、斑銅鉱、安四面銅鉱、方鉛鉱などの Cu や Pb の硫化鉱物に富んだ鉱化作用を示しており、ビスマス硫塩鉱物もこれらの硫化鉱物と密接に共生している (図 14-A, C, D, E, 図 15-A)。さらに黄銅鉱 (銅含有量: 34.5%) よりも銅含有量が多い斑銅鉱 (銅含有量: 55.5%) や輝銅鉱 (銅含有量: 70.8%) が唯一産出している。これらの事実から、熱水中の Cu、Pb 濃度が最も高かったと考えられる。したがって、早田岩体に伴う鉱床群では、熱水中の  $fS_2$ 、 $fO_2$  が高く、かつ Cu または Pb の

濃度も高い酸化的な鉱化作用により、上記の反応式から、ウィチヘン鉱などの硫塩鉱物が形成されやすい環境であったと言える。

### 12.2.2 西田川岩体に伴う鉱床群 (中間からやや酸化的な鉱化作用)

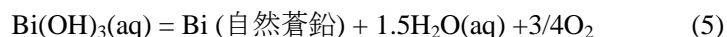
熱水中の  $fS_2$  が高く、かつ Cu や Pb などの濃度が低い場合は、ビスマス硫塩鉱物が形成されず、代わりに (4) の反応式から輝蒼鉛鉱が形成される。



西田川岩体に伴う鉱床群におけるビスマス鉱物は輝蒼鉛鉱に富んでおり、自然蒼鉛および硫塩鉱物に乏しい特徴が見られる。またその鉱化作用は、中間からやや酸化的な特徴を示しているが、典型的なものではない。熱水中の  $fS_2$  は早田と比較して低いが、岩船よりは高い (図 29)。また黄鉄鉱-磁硫鉄鉱の境界よりも高く、自然蒼鉛よりも輝蒼鉛の方が安定である (図 29)。一方で早田岩体に伴う鉱床群と比較して Cu や Pb などの硫化鉱物の量が非常に少ない。また斑銅鉱や輝銅鉱も全く産出せず、万代鉱山から微細な方鉛鉱が見られる程度である (図 8-E)。ビスマス鉱物も、石英中に単独で産出しているものが多く (図 17-B)、硫化鉱物と共生するものは少ない。輝蒼鉛鉱に含まれる Cu や Pb の含有量も早田岩体に伴う鉱床群と比較して少ない (図 26)。これらの事実から、熱水中の Cu または Pb の濃度が早田岩体に伴う鉱床群よりも低かったと考えられ、ビスマス硫塩鉱物よりもむしろ輝蒼鉛鉱が形成されやすいことを表している。したがって、西田川岩体に伴う鉱床群は、中間的からやや酸化的な鉱化作用を示しており、輝蒼鉛鉱が最も形成されやすい環境であったと言える。

### 12.2.3 岩船岩体に伴う鉱床群 (還元的な鉱化作用)

熱水中の  $fO_2$ 、 $fS_2$  が低い還元的な熱水環境では、自然蒼鉛が最も安定である (Barton and Skinner, 1979)。ビスマスイオンは熱水中において3価の価数をとるが、還元的な環境下では、(5) の反応式から3価のビスマスイオンが還元されて0価の自然蒼鉛が形成される。また (5) の反応が起きるためには、石墨などの還元剤が必要である (Tooth et al., 2011; Cockerton and Tomkins, 2012)



岩船岩体に伴う鉱床群は、自然蒼鉛と輝蒼鉛鉱に富み、ビスマス硫塩鉱物に乏しい特徴を有する。3つの鉱床群の中で熱水中の  $fS_2$ 、 $fO_2$  が最も低く、特に  $fS_2$  の下限は輝蒼鉛鉱-自

自然蒼鉛境界よりも低い (図 29)。さらに Cu や Pb などの硫化鉱物に最も乏しい特徴を示している。また岩船岩体が貫入する足尾帯の堆積岩中には多量の石墨が含まれており (菅井, 1973)、石墨が還元剤として働いたと推定される。これらの特徴から、自然蒼鉛が 3 つの鉱床群の中で最も形成されやすいことを示している。次に岩船で多量の輝蒼鉛鉱が形成された理由について考えてみる。岩船では W-Mo-Sn 鉱化作用の末期ステージに黄鉄鉱などの硫化鉱物が晶出しており、輝蒼鉛鉱や硫塩鉱物も同時に晶出している。また自然蒼鉛が輝蒼鉛鉱に交代されている組織が見られる (図 10-A)。この組織は末期ステージに  $fS_2$  が一定下で、温度の低下により輝蒼鉛鉱が形成されたことを示している (Cockerton and Tomkins, 2012)。したがって、岩船花崗岩に伴う鉱床群では、 $fO_2$ 、 $fS_2$  が低い還元的な鉱化作用を反映しており、自然蒼鉛や輝蒼鉛鉱が形成されやすい環境であったと言える。

表 16 花崗岩系列とビスマス鉱物相との対応関係のまとめ

	岩船花崗岩	西田川花崗閃緑岩	早田花崗閃緑岩
花崗岩系列	チタン鉄鉱系列	チタン鉄鉱系列	磁鉄鉱系列
鉱化作用	W-Mo-Sn	Mo-Cu-As	Cu-Pb-Zn-Bi-Mo
硫化鉱物の量比	少	少	多
酸素フガシティー	低	中	高
硫黄フガシティー	低	中	高
主要ビスマス鉱物相	自然蒼鉛, 輝蒼鉛鉱	輝蒼鉛鉱	ウィチヘン鉱, コサラ鉱
主要ビスマス-カルコゲン鉱物	ホセ鉱 A	硫テルル蒼鉛鉱	硫テルル蒼鉛鉱
閃亜鉛鉱中の FeS 量 (mol. %)	多 (13.2 ~ 29.7)	中 (12.8 ~ 16.9)	少 (0 ~ 17.2)
Fe-S 系硫化鉱物	黄鉄鉱, 磁硫鉄鉱	黄鉄鉱	黄鉄鉱
Mg-Fe-炭酸塩鉱物の Mg 値	低 (0.01 ~ 0.36)	-	高 (0.51 ~ 0.93)
白雲母の Mg 値	低 (0 ~ 0.45)	中 (0.28 ~ 0.50)	高 (0.30 ~ 0.82)
白雲母のフッ素量 (wt. %)	多 (0.10 ~ 2.07)	少 (0 ~ 0.53)	少 (0 ~ 0.51)
硫化鉱物の $\delta^{34}S$ (‰)	軽 (-1.7 ~ +1.5)	中 (-0.4 ~ +1.6)	重 (+0.8 ~ +4.4)

## 12.2.4 ビスマス鉱物形成メカニズムのまとめ

羽越地域の 3 つの鉱床群におけるビスマス鉱物相は、花崗岩マグマから引き継がれる鉱化作用の酸化/還元条件に基づいて形成されることが判明した (表 16)。すなわち還元的な岩船岩体に伴う鉱床群では熱水中の  $fO_2$ 、 $fS_2$  が低く、Cu および Pb の濃度も低いため、自然蒼鉛および輝蒼鉛鉱が形成されやすく、ビスマス硫塩鉱物が形成されにくい環境であったと考えられる。酸化的な早田岩体に伴う鉱床群では熱水中の  $fO_2$ 、 $fS_2$  が高く、また Cu や Pb の活動度が高いため、ビスマス硫塩鉱物が形成されやすく、自然蒼鉛および輝蒼鉛鉱が形成されにくい環境であったと考えられる。中間的からやや酸化的な西田川岩体に伴う鉱床

群では、 $fO_2$ 、 $fS_2$ が両者の中間的ではあるが、Cu および Pb の濃度が低いため、輝蒼鉛鉱が形成されやすく、自然蒼鉛およびビスマス硫塩鉱物が形成されにくい環境であったと考えられる。また羽越地域の花崗岩の酸化/還元条件と鉱化作用との対応関係は Ishihara (1981) で示された花崗岩系列と鉱化作用との関係に良く一致している (表 16)。したがって、Ishihara (1981) の説に合致する鉱床であれば、還元的なチタン鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床では自然蒼鉛 ( $Bi^0$ )、酸化的な磁鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床ではビスマス硫塩鉱物 ( $Bi^{3+}$ ) が形成されやすいと考えられる。

本研究は、花崗岩系列とそれに付随するビスマス鉱物相との対応関係を初めて明らかにした。すなわちビスマス鉱物相の形成が花崗岩系列に支配されるという新たな仮説が誕生した。この仮説が、羽越地域に関係なく、一般的なものなのか検証しなければならない。そこで、花崗岩系列に基づく鉱化作用の対照分布が見られる西南日本内帯のビスマス鉱床に注目し、本研究で生じた仮説を実証する予定である。



### 10.3 羽越地域におけるビスマス鉱化作用

熱水中においてビスマスは、水酸化錯体  $[\text{Bi}(\text{OH})_3]$  をなして運ばれやすいことが熱力学的実験から示された (Tooth et al., 2013)。さらに  $300^\circ\text{C}$  以上の高塩濃度流体の場合、クロロ錯体 ( $\text{BiCl}_6^{3-}$ ) が形成されやすいことも示された。また高温ほど熱水中のビスマスの溶解度が上昇し、特に  $400^\circ\text{C}$  以上の高温環境下では顕著に上昇する (Tooth et al., 2013)。これらの実験結果から、ビスマスは花崗岩活動と成因的な関係のあるグライゼン型やスカルン型鉱床など高温で形成される鉱床に濃集しやすいと導かれた (Tooth et al., 2013)。

羽越地域において、3つの鉱床群の生成温度は  $300\sim 400^\circ\text{C}$  以上の高温環境を示し、ビスマスが濃集しやすい環境であったことを示している。しかし、岩船および西田川岩体に伴う鉱床群ではビスマスは副産物程度にしか存在しないのに対し、早田岩体に伴う鉱床群では、主産物として産出している。さらにビスマスの品位も%台に至るほど、著しく濃集しており、特に大張鉱山からは最高 10.49 %の品位が報告されている (島津ほか, 1961)。早田岩体に伴う鉱床群のみ、ビスマスが異常に濃集している。この要因について、花崗岩系列に伴う鉱化作用と塩素との関係から考察していく。

一般に磁鉄鉱系花崗岩は、チタン鉄鉱系花崗岩よりも多くの塩素が熱水へ分配され、銅や亜鉛などの金属元素と塩素錯体を形成し、銅や亜鉛の硫化鉱物鉱床が形成されやすいと考えられている (Ishihara, 1981)。研究地域の中で、磁鉄鉱系列に属する早田花崗閃緑岩では、造岩鉱物である黒雲母や燐灰石の塩素量は、3つの花崗岩体の中で最も多いことが報告されている (中島ほか, 2000)。さらに本研究では、早田岩体に伴う鉱床群における流体包有物中の塩濃度が最も高いことが判明した。このことから、早田岩体に伴う鉱化熱水の塩濃度が最も高かったと考えられ、形成温度を考慮すると、ビスマスがクロロ錯体をなして異常に濃集した可能性が高い。さらにビスマスはウィチヘン鉱やコサラ鉱などの硫塩鉱物相を形成し、黄銅鉱や方鉛鉱などの硫化鉱物と密接に共生している。銅などの金属元素も同時に高濃度に濃集している点からも、高塩濃度の熱水がビスマス鉱化作用へ関与していたことが支持される。したがって、早田岩体に伴う鉱床群は高温かつ高塩濃度の熱水によりビスマスが異常に濃集したと推定される。これを踏まえると、ビスマスは早田岩体の様に、磁鉄鉱系花崗岩に伴う、高温 ( $300\sim 400^\circ\text{C}$  以上) の熱水鉱床に硫塩鉱物相を形成して、銅などの硫化鉱物と共に濃集しやすい可能性が示唆される。今後、この説を検証するためには、酸素-水素の同位体比を用いた高精度な生成温度を算出し、燐灰石や流体包有物中の塩素濃度を ICP-MS など用いて正確に測定し、花崗岩に関連するビスマス濃集メカニズムを定量的に議論しなければならない。

### 13 まとめ

・ビスマス鉱物相と花崗岩の酸化/還元条件との対応関係を明らかにするために、羽越地域の酸化/還元条件が異なる 3 つの花崗岩体 (チタン鉄鉱系の岩船花崗岩体、磁鉄鉱系の早田花崗閃緑岩体、中間系の西田川花崗閃緑岩体) に伴う鉱床群のビスマス鉱物を検討した。その結果、岩船岩体に伴う鉱床群では自然蒼鉛、輝蒼鉛鉱に富み、ビスマス硫塩鉱物に乏しい特徴が見られた。早田岩体に伴う鉱床群ではビスマス硫塩鉱物に富み、自然蒼鉛、輝蒼鉛鉱に乏しい特徴が見られた。西田川岩体に伴う鉱床群では輝蒼鉛鉱に富み、自然蒼鉛やビスマス硫塩鉱物に乏しい特徴が見られた。したがって、3 つの鉱床群における主要なビスマス鉱物相がそれぞれ異なることが判明した。

・ビスマス硫塩鉱物に関しては、岩船および西田川岩体に伴う鉱床群ではコサラ鉱やリリアン鉱などの **Pb-(Ag)-Bi-S** 系鉱物がほとんどであり、希に微量の **Cu-Pb-Bi-S** 系鉱物 (アイキン鉱など) が伴われる。一方で早田岩体に伴う鉱床群ではウィチヘン鉱などの **Cu-Bi-S** 系、アイキン鉱などの **Cu-Pb-Bi-S** 系、コサラ鉱などの **Pb-(Ag)-Bi-S** 系鉱物など、様々な組成を示す硫塩鉱物が見出され、中でもウィチヘン鉱など **Cu** に富む硫塩鉱物の産出で特徴づけられる。さらにビスマス硫塩鉱物には少量の **Sb** が含まれることが判明した。また、3 つの鉱床群で共通的に産出しているコサラ鉱は類似した化学組成を示しているが、早田岩体に伴う鉱床群のコサラ鉱のみ最も **Cu** に富むことが判明した。したがって、ビスマス硫塩鉱物の組み合わせや化学組成は、早田および西田川・岩船間で異なることが判明した。

・ビスマス-カルコゲン鉱物は副成分的なビスマス鉱物として、いずれの鉱床群からも産出している。岩船岩体に伴う鉱床群ではホセ鉱 **A** を主体とし、この他に微量のインゴダ鉱、生野鉱、硫テルル蒼鉛鉱などが伴われ、いずれも **Bi-Te-S** 系の組成を示す。西田川岩体に伴う鉱床群では硫テルル蒼鉛鉱がほとんどであり、ごく希にホセ鉱 **A** などが観察される。いずれも **Bi-Te-S** 系の組成を示す。早田岩体に伴う鉱床群では硫テルル蒼鉛鉱が最も多く産出し、少量のホセ鉱 **A**、生野鉱、テルル蒼鉛鉱、都茂鉱が伴われる。また本鉱床群のみテルル蒼鉛鉱などの **Bi-Te** 系鉱物が産出する。したがって、主要なビスマス-カルコゲン鉱物相は、鉱床群ごとに異なることが判明した。

・各鉱床群における閃亜鉛鉱の **FeS** 量、炭酸塩鉱物および白雲母の **Mg** 値、白雲母のフッ素量、硫化鉱物の硫黄同位体比は、母岩である花崗岩の酸化/還元条件に対応して変化していることが判明した。母岩である花崗岩の酸化/還元条件が付随する金属鉱化作用へ継続していることが明らかになった。すなわち岩船岩体に伴う鉱床群は、熱水中の  $fO_2$ 、 $fS_2$  が低く、最も還元的な鉱化作用を示している。反対に早田岩体に伴う鉱床群は、熱水中の  $fO_2$ 、 $fS_2$  が高く、最も酸化的な鉱化作用を示している。西田川岩体に伴う鉱床群は、岩船および早

田の中間的だが、やや酸化的な鉍化作用を示していると考えられる。ビスマス鉍物は、各鉍床群の鉍化作用の酸化/還元条件に応じて晶出したと考えられる。

・各鉍床群におけるビスマス鉍物相は、花崗岩マグマから引き継がれる鉍化作用の酸化/還元条件に支配されることが判明した。すなわち還元的な岩船岩体に伴う鉍床群では自然蒼鉛および輝蒼鉛鉍が形成されやすく、ビスマス硫塩鉍物が形成されにくい環境であったと考えられる。酸化的な早田岩体に伴う鉍床群ではビスマス硫塩鉍物が形成されやすく、自然蒼鉛および輝蒼鉛鉍が形成されにくい環境であったと考えられる。中間的だがやや酸化的な西田川岩体に伴う鉍床群では輝蒼鉛鉍が形成されやすく、自然蒼鉛およびビスマス硫塩鉍物が形成されにくい環境であったと考えられる。したがって、羽越地域におけるビスマス鉍物相と花崗岩の酸化/還元条件との対応関係が明らかにされ、還元的なチタン鉄鉍系花崗岩に伴う鉍床では自然蒼鉛 ( $\text{Bi}^0$ )、酸化的な磁鉄鉍系花崗岩に伴う鉍床ではビスマス硫塩鉍物 ( $\text{Bi}^{3+}$ ) が形成されやすいことが示された。

## 14 結論

ビスマス鉱物相と花崗岩系列との対応関係を明らかにするために、羽越地域の花崗岩の酸化/還元条件および鉱化作用が異なる3つの花崗岩体(岩船、早田、西田川)に伴う鉱床群を研究した。その結果、各鉱床群における主要なビスマス鉱物相の特徴がそれぞれ異なることが判明した。すなわち岩船岩体に伴う鉱床群では自然蒼鉛、輝蒼鉛鉱に富み、ビスマス硫塩鉱物に乏しい特徴が見られる。早田岩体に伴う鉱床群では、ウィチヘン鉱やアイキン鉱、コサラ鉱などの硫塩鉱物が主体であり、輝蒼鉛鉱や自然蒼鉛に乏しい特徴が見られる。西田川岩体に伴う鉱床群では輝蒼鉛鉱に富み、自然蒼鉛やビスマス硫塩鉱物に乏しい特徴が見られることである。さらに閃亜鉛鉱中の  $\text{FeS}$  量、白雲母および炭酸塩鉱物の  $\text{Mg}$  値、白雲母のフッ素量、硫化鉱物の硫黄同位体比、流体包有物の分析結果から、各鉱床群における鉱化作用は母岩である花崗岩の酸化/還元条件に支配されていることが判明した。この事実から、各鉱床群におけるビスマス鉱物相は、鉱化作用の酸化/還元条件に応じて形成されたことを意味する。すなわち岩船岩体に伴う鉱床群は、熱水中の  $f\text{O}_2$ 、 $f\text{S}_2$  が低く、還元的な鉱化作用を示すことから、自然蒼鉛および輝蒼鉛鉱が形成されやすい環境であったと考えられる。早田岩体に伴う鉱床群は、熱水中の  $f\text{O}_2$ 、 $f\text{S}_2$  が高く、酸化的な鉱化作用を示すことから、ビスマス硫塩鉱物が形成されやすい環境であったと考えられる。西田川岩体に伴う鉱床群は、両者の中間的で、やや酸化的な鉱化作用を示すことから、輝蒼鉛鉱が形成されやすい環境であったと考えられる。これはビスマス鉱物相が母岩である花崗岩系列(花崗岩の酸化/還元条件)に支配されることを証明するものである。還元的なチタン鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床では自然蒼鉛 ( $\text{Bi}^0$ )、酸化的な磁鉄鉱系花崗岩に伴う鉱床ではビスマス硫塩鉱物 ( $\text{Bi}^{3+}$ ) が形成されやすいことが示された。

## 15 謝辞

本研究を進めるにあたり、山形大学理学部地球環境学科の中島和夫教授には研究手法から博士論文作成に至るまで長きにわたる多大なるご指導を頂き、深く感謝の意を表す。東京大学名誉教授の島崎英彦博士および東京大学附属博物館の清田馨氏には、東京大学附属博物館所蔵の鉍石を分析する機会を与えて頂いた。筑波大学生命環境科学研究科の丸岡照幸博士には、硫黄の同位体分析をご指導、ご協力して頂いた。山口大学工学研究科の永畷真理子博士にはビスマス鉍物を X 線単結晶法で分析して頂き、ましてや鉍物科学会等で有益なご助言を頂いた。中島研究室の山崎琢哉君、中島優樹君ほか数名には室内分析やフィールド調査等でご協力頂いた。山形県鶴岡市の地元の方々には貴重な鉍石試料を供与して頂いた。新潟県村上市の役所の方々には現地調査の便宜を図って頂き、また現地の方々には鉍山跡を案内して頂いた。以上の方々にこの場をお借りして厚く御礼申し上げる。

## 16 参考文献

- Afifi, A. M., Kelly, W. C. and Essene, E. J. (1988) Phase relations among tellurides, sulphides and oxides: I. thermochemical data and calculated equilibria; II. applications to telluride-bearing ore deposits. *Economic Geology*, 83, 377-404.
- Barton, P.B.Jr. and Skinner, B.J. (1979) Sulfide mineral stabilities. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd ed, John Wiley & Sons, 278-403.
- Barton, P.B.Jr. and Toulmin, P. (1966) Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Economic Geology*, 61, 815-849.
- Burnham, C.B. and Ohmoto, H. (1980) Late-stage processes of felsic magmatism. *Mining Geology Special Issue*, 8, 1-12.
- Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Martín-Izard, A., González-Nistal, S. and Rodríguez-Pevida, L. (2006) Tellurides, selenides and Bi-mineral assemblages from the Rio Narcea Gold Belt, Asturias, Spain: genetic implications in Au-Cu and Au skarns. *Mineralogy and Petrology*, 87, 277-304.
- Ciobanu, C.L. and Cook, N.J. (2002) Tellurides, selenides (and Bi-sulphosalts) in gold deposits. 11th Quadrennial IAGOD Symposium and Geocongress, Windhoek, CD Volume of Extended Abstracts, Geological Survey of Namibia.
- Ciobanu, C.L. and Cook, N.J. (2004) Bismuth tellurides and sulphosalts from the Larga hydrothermal system, Metaliferi Mts, Romania: paragenesis and genetic significance. *Mineralogical Magazine*, 68, 301-321.
- Cockerton, A.B.D. and Tomkins, A.G. (2012) Insights into the liquid bismuth collector model through analysis of the Bi-Au Stormont skarn prospect, northwest Tasmania. *Economic Geology*, 107, 667-682.
- Craig, J. R. and Barton, P. B. (1973) Thermochemical approximations for sulfosalts. *Economic Geology*, 68, 493-506.
- Dobbe, R.T.M. (1991) Tellurides, selenides and associated minerals in the Tunaberg copper deposits, SE Bergslagen, Central Sweden. *Mineralogy and Petrology*, 44, 89-106.
- Ellis, A.J. and Hiroi, Y. (1997) Secondary siderite-oxide-sulphide and carbonate-andalusite assemblages in cordierite granulites from Sri Lanka: post-granulite facies fluid evolution during uplift. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127, 315-335.
- Hollister, L.S., Grissom, G.C., Peters, E.K., Stowell, H.H. and Sisson, V.B. (1987) Confirmation of the empirical correlation of A1 in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons. *American Mineralogist*, 72, 231-239.
- Imai, A. and Anan, S. (2000) Sulfur isotope study and re-examination of ore mineral assemblage of the Hol Kol and the Tul Mi Chung skarn-type copper-gold deposits of the Suan mining district,

- Korean Peninsula. *Resource Geology*, 50, 213-228.
- 今井秀喜, 金炆栄, 藤木良規 (1972) 京都府大谷および鐘打鉍山地域の地質構造と鉍化作用. 鉍山地質, 22, 371-381.
- 石橋正夫 (1955) 蒼鉛鉍. 日本鉍産誌 BI-A, 地質調査所, 205-223.
- Ishihara, S. (1977) The magnetite-series and ilmetite-series granitic rocks. *Mining Geology*, 27, 293-305.
- Ishihara, S. (1981) The granitoid series and mineralization. *The Economic Geology 75th Anniversary Volume*, 458-484.
- Ishihara, S. (1998) Granitoid series and mineralization in the Circum-Pacific Phanerozoic granitic belts. *Resource Geology*, 48, 219-224.
- 石原舜三 (2008) 日本のビスマス資源と世界の重要な供給源について. *資源地質*, 58, 131-138.
- 石原舜三 (2011) レアメタルテキスト (6) ビスマス. *資源地質*, 61, 29-35.
- 石原舜三 (2012) 日本の主要アンチモン鉍床とその成因に関する考え方. *資源地質*, 62, 151-161.
- Ishihara, S. and Sasaki, A. (2002) Paired sulfur isotopic belts: late Cretaceous-Paleogene ore deposits of Southwest Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 53, 461-477.
- 石原舜三, 寺島滋 (1977) 日本の花崗岩類の Sn 含有量と白亜紀花崗岩活動におけるその意義. *地質学雑誌*, 83, 657-664.
- Ishihara, S., Hamano, K. and Ikegami, A. (1998) Isotopic evaluation on the genesis of the Kanamaru pegmatite deposit, Niigata Prefecture, Japan. *Resource Geology*, 48, 1-6.
- 石原舜三, 佐々木昭, 佐藤興平 (1992) 日本鉍床生成図 深成岩活動と鉍化作用 (2) 白亜紀-第三紀-磁鉄鉍系/チタン鉄鉍系花崗岩類, Au-Ag-Cu-Pb-Zn-FeS 鉍床の分布と硫黄同位体比, 地質調査所.
- 石原舜三, 佐々木昭, 寺島滋 (1983) 羽越地域の花崗岩類と鉍化作用. *地質調査所月報*, 34, 11-26.
- 岩生周一 (1949) 新潟県観世音長石. *地下資源調査所速報*, 3, 1-4.
- 五十公野裕也, 中島和夫 (2014) 山形県早田花崗閃緑岩に伴う金属鉍床群から産出したビスマス鉍物. *岩石鉍物科学*, 43, 174-183.
- 五十公野裕也, 中島和夫 (2015) 山形県福栄邨鉍山から発見されたビスマス鉍物. *岩石鉍物科学*, 44, 205-209.
- Izumino, Y. and Nakashima, K. (2015) Bismuth minerals from the W-Mo-Sn deposits hosted in the Iwafune granitoids Niigata Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 110, 300-312.
- Izumino, Y., Nakashima, K. and Nagashima, M. (2013) Makovickyite and cupromakovickyite from the Obari mine, Yamagata Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*,



- 108, 94-100.
- Izumino, Y., Nakashima, K. and Nagashima, M. (2014) Cuprobismutite group minerals (cuprobismutite, hodrušhite, kupčikite and paděraite), other Bi-sulfosalts and Bi-tellurides from the Obari mine, Yamagata Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 109, 177-190.
- 加々島慎一, 志村俊昭 (2001) 新潟県北部, 蒲萄山塊に分布する岩船花崗岩類中の斑状黒雲母花崗岩の2段階分別結晶作用. *地質学雑誌*, 107, 515-530.
- Kanisawa, S. (1983) Chemical characteristics of biotites and hornblends of Late Mesozoic to Early Tertiary granitic rocks in Japan. *GSA Memoirs Circum-Pacific Plutonic Terranes*, 159, 129-134.
- Kato, A. (1959) Ikunolite, a new bismuth mineral from the Ikuno Mine, Japan. *Mineralogical Journal*, 2, 397-407.
- 加藤昭 (1973) 櫻井鉍物標本. p177, 櫻井欽一博士還暦記念事業会.
- 河野義礼, 植田良夫 (1966) 本邦産火成岩の K-Ar dating (4) 東北日本の花崗岩類. *岩石鉍物鉍床学会誌*, 56, 41-55.
- 黒田吉益 (1963) 東北日本の深成変成岩類の相互関係. *地球科学*, 67, 21-29.
- 今田正, 大場与志男 (1992) 摩耶山付近の基盤岩類. 摩耶山, 山形県総合学術調査会, 1-19.
- 今田正, 高岡宣雄, 大場与志男 (1992) 摩耶山周辺の基盤岩の K-Ar 年代. 摩耶山, 山形県総合学術調査会, 20-28.
- Lee, C.H. and Park, H.I. (1995) Some Pb-Bi-Sb-S minerals from the Dunjeon gold mine, northern Taebaegsan mining district, Korea. *Resource Geology*, 45, 323-329.
- Lu, H.Z., Liu, Y., Wang, C., Xu, Y. and Li, H. (2003) Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province, China. *Economic Geology*, 98, 955-974.
- Makovicky, E. and Karup-Møller, S. (1977) Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series Part I. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 130, 264-287.
- Makovicky, E. and Makovicky, M. (1978) Representation of compositions in bismuthinite - aikinite series. *Canadian Mineralogist*, 16, 405-409.
- Mariko, T., Kawada, M., Miura, M. and Ono, S. (1996) Ore formation processes of the Mozumi skarn-type Pb-Zn-Ag deposit in the Kamioka mine, Gifu Prefecture, Central Japan - a mineral chemistry and fluid inclusion study. *Resource Geology*, 46, 337-354.
- Maruoka, T., Koeberl, C., Hancox, P.J. and Reimold, W.U. (2003) Sulfur geochemistry across a terrestrial Permian-Triassic boundary section in the Karoo Basin, South Africa. *Earth and Planetary Science Letters*, 206, 101-117.
- 中本明 (1954) タングステン鉍. *日本鉍産誌 BI-C*, 地質調査所, 216-233.
- 中島和夫, 大沼彩子, 佐々木紀代 (2000) 羽越地域花崗岩類の岩石化学と早田花崗岩の流体包有物, *資源地質学会第50年会講演会講演要旨集*, 45.

- Nakashima, K., Watanabe, M. and Soeda, A. (1981) Mineralogy of the Cu-Bi-W-Co-As-S mineralization associated with the Hobenzan granitic complex, Yamaguchi Prefecture, southwest Japan. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, 76, 1-16.
- Nanbu, A., Hamano, K., Tanaka, R. and Ishihara, S. (1997) Chemical and mineralogical characteristics of the Kanamaru pegmatite deposit, Niigata Prefecture, Japan. *Resource Geology*, 47, 1-10.
- 根建心具, 高橋幹男 (1975) 岐阜県平瀬鉍山木谷鉍床産 Bi-Pb-Cu-Ag-S 系鉍物について. 竹内常彦教授退官記念論文集, 91-99.
- 根建心具, 浦島幸世, 円城寺守 (1990) 西南日本外帯錫鉍床に産する Bi-Pb-Ag-S 系鉍物. 浦島幸世教授退官記念論集「地球のめぐみ」, 247-253.
- 新潟県 (1955) 新潟県地質図 1/20 万および説明書. 新潟県商工部資源課.
- Ohmoto, H. (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: Valley, J.W., Talor, H.P.J. and O'Neil, J.R. (Ed.), *Stable isotopes in high temperature geological processes*, *Reviews in Mineralogy*, 16, 491-570.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd ed, John Wiley & Sons, 509-567.
- Paar, W.H., Chen, T.T. and Meixner, H. (1980) Pb-Bi-(Cu)-sulfosalts in Paleozoic gneisses and schists from Oberpinzgau, Salzburg province, Austria. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 27, 1-16.
- Plimer, I.R. (1974) Pipe-like molybdenite-wolframite-bismuth deposits of Wolfram Camp, North Queensland, Australia. *Mineralium Deposita*, 9, 95-104.
- Rodder, E. (1984) Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 12, 1-646.
- Sasaki, A. and Ishihara, S. (1979) Sulfur isotope composition of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids in Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 68, 107-115.
- Sasaki, A. and Ishihara, S. (1980) Sulfur isotope characteristics of granitoids and related mineral deposits in Japan. *Proc 5th IAGOD Quad Sym Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung*, 325-335.
- 佐藤源郎, 門田長夫 (1961) 新潟県高根鉍山の含ウラン・モリブデン鉍床. 鉍山地質, 11, 456-459.
- Sato, K. (1980) Distribution of fluorite deposits in Japanese Islands. *Mineralium Deposita*, 15, 327-334.
- Sato, K. (2012) Sedimentary crust and metallogeny of granitoid affinity: implications from the geotectonic histories of the Circum-Japan Sea Region, central Andes and southeastern Australia. *Resource Geology*, 62, 329-351.
- Scott, S.D. (1983) Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments. *Mineralogical Magazine*, 47, 427-435.

- 資源エネルギー庁 (1982) 昭和 56 年度広域調査報告書, 羽越地域 (I). 164p, 通商産業省.
- 島津光夫, 小関幸治, 小尾五明 (1961) 山形県朝日・大張地区の含ウラン鉱床. 地質調査所報告, 190, 173-183.
- Shimizu, M., Kato, A. and Matsubara, S. (1988) Hemusite and paraganajuatite from the Kawazu mine, Shizuoka Prefecture, Japan. *Mineralogical Journal*, 14, 92-100.
- Shimizu, M., Kyouno, Y., Nishi, H. and Ikai, K. (1999) Ingodite,  $(\text{Bi,Pb})_2\text{TeS}$ , joseite-A,  $\text{Bi}_4\text{TeS}_2$ , galenobismutite,  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ , and lillianite-gustavite solid solution,  $\text{Ag}_{0.67}\text{Pb}_{1.67}\text{Bi}_{2.67}\text{S}_6$ , from mesothermal Cu-Zn-Pb-Bi-Mo-W veins of the Oizawa mine, Tochigi Prefecture, Japan and its ore genesis. *Bulletin of the Tochigi Prefectural Museum (Natural History)*, 16, 89-101.
- 志村俊明, 加々島慎一, 高橋浩 (2002) 羽越地域の花崗岩質地殻の形成と変形. 日本地質学会第 109 年学術大会 (2002 新潟), 見学案内書, 65-83.
- Skirrow, R.G. and Walshe, J.L. (2002) Reduced and oxidized Au-Cu-Bi iron oxide deposits of the Tennant Creek Inlier, Australia. *Economic Geology*, 97, 1167-1202.
- 菅井敬一郎 (1973) 山形県小国地方の所謂古生層粘板岩とホルンフェルスの化学組成と二・三の特質について. 山形県の地質と資源, 47-56.
- 菅木浅彦 (1949a) 山形県大張鉱山産斑銅鉱中の黄銅鉱及び硫蒼鉛銅鉱格子の熱的研究 (I). 岩石鉱物鉱床学会誌, 33, 85-91.
- 菅木浅彦 (1949b) 山形県大張鉱山産斑銅鉱中の黄銅鉱及び硫蒼鉛銅鉱格子の熱的研究 (II). 岩石鉱物鉱床学会誌, 33, 109-118.
- 菅木浅彦, 島敏史, 北風嵐 (1974) Electron Probe Microanalyser による Cu・Bi・S 系鉱物の化学組成に関する研究- (1) ウィチヘン鉱 (クラブロート鉱). 岩石鉱物鉱床学会誌, 69, 32-43.
- 菅木浅彦, 島敏史, 北風嵐 (1975) Electron Probe Microanalyser による Cu・Bi・S 系鉱物の化学組成に関する研究- (2) Daniel および伊茂岡鉱山産ウィチヘン鉱およびエンプレクト鉱. 竹内常彦教授退官記念論文集, 73-90.
- Sugaki, A., Ueno, H., Shimada, N., Kusachi, I., Kitakazse, A., Hayashi, K., Kojima, S., Sanjines, O., Sanchez, A. and Velarde, O. (1984) Geological study on the polymetallic ore deposits in the Quechisla district, Bolivia. *Science reports of the Tohoku University. Ser. 3*, 16, 131-198.
- 高橋浩 (1998) 新潟・山形県境, 日本国マイロナイト帯の地質と構造. *地質学雑誌*, 104, 122-136.
- 高岡秀俊 (1969) 山形県大張鉱山に見られる花崗閃緑岩の閃長岩質岩化と Bi-Te-Au-Ag-Cu 鉱化作用について. *鉱物研究*, 2, 5-14.
- 竹内 常彦, 南部 松夫 (1954) 山形県王者峰鉱山産 Digenite について. *鉱物学雑誌*, 1, 373-379.
- 竹内常彦, 南部松夫, 清水貞雄, 伊藤 建三 (1952) 山形県大張, 八久和両鉱山附近の地質鉱床. *東北大学選鉱製錬研究所彙報*, 8, 219-226.

- Tanelli, G. (1982) Geological setting, mineralogy and genesis of tungsten mineralization in Dayu district, (People's Republic of China): an outline. *Mineralium Deposita*, 17, 279-294.
- 立見辰雄 (1945) 新潟県鷲澤水鉛及塩野町水鉛鉱山調査報告. 日本学術振興会第 58 小委員会報告, 69, 1-5.
- 立見辰雄 (1954) モリブデン鉱. 日本鉱産誌 BI-C, 地質調査所, 191-215.
- Thompson, J.F.H., Sillitoe, R.H., Baker, T., Lang, J.R. and Mortensen, J.K. (1999) Intrusion-related gold deposits associated with tungsten-tin provinces. *Mineralium Deposita*, 34, 323-334.
- Tooth, B., Ciobanu, C.L., Green, L., O'Neill, B. and Brugger, J. (2011) Bi-melt formation and gold scavenging from hydrothermal fluids: an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 5423-5443.
- Tooth, B., Etschmann, B., Pokrovski, G.S., Testemale, D., Hazemann, J.L., Grundler, P.V. and Brugger, J. (2013) Bismuth speciation in hydrothermal fluids: an X-ray absorption spectroscopy and solubility study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 101, 156-172.
- 土谷信之, 高橋浩, 柳沢幸夫, 山元孝広, 久保和也, 駒沢正夫, 広島俊男, 内藤一樹 (1999) 20 万分の 1 地質図幅「村上」, 地質調査所.
- Tsukimura, K., Sato, K. and Ishihara, S. (1987) Regional and temporal variation in FeS content of sphalerites from Japan and its relation to granitoids series. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 38, 227-246.
- Uchida, E., Endo, S. and Makino, M. (2007) Relationship between solidification depth of granitic rocks and formation of hydrothermal ore deposits. *Resource Geology*, 57, 47-56.
- 上野三義 (1967) 新潟県金丸鉱山のペグマタイト鉱床について. 地質調査所月報, 18, 542-550.
- 上野禎一, 亀井淳志, 魚住史親, 中村卓臣, 渋谷和章 (1996) 福岡県三ノ岳地域における接触交代鉱床の金属鉱化作用. 岩鉱, 91, 389-400.
- 浦辺徹郎 (1984) 花崗岩マグマから分離した熱水溶液と銅, 鉛, 亜鉛鉱床の生成. 鉱山地質, 34, 323-334.
- 渡邊萬次郎 (1937) 山形県大張本郷両鉱山の地質鉱床特に種々なる銅鉱物の共生について (1). 岩石鉱物鉱床学, 18, 211-222.
- 渡邊萬次郎 (1938a) 山形県大張本郷両鉱山の地質鉱床特に種々なる銅鉱物の共生について (2). 岩石鉱物鉱床学, 19, 27-32.
- 渡邊萬次郎 (1938b) 山形県大張本郷両鉱山の地質鉱床特に種々なる銅鉱物の共生について (3). 岩石鉱物鉱床学, 19, 70-80.
- 渡邊萬次郎 (1938c) 山形県王者沢産硫蒼鉛銅鉱について (予報). 岩石鉱物鉱床学, 19, 241-248.
- 渡邊萬次郎 (1938d) 山形県大張鉱山産硫蒼鉛銅鉱について. 岩石鉱物鉱床学, 20, 184-188.
- Wones, D.R. and Eugster, H.P. (1965) Stability of biotite: experiment, theory and application. *American*

Mineralogists, 50, 1228-1272.

山形県 (1977) 山形県鉱山誌. 243p, 山形県商工労働部商工課.

山岡一雄 (1981) 大峰 (日峰)・大谷・大鷲鉱山産の自然金-北上山地のスカルン型ならびに  
鉱脈型鉱床産の金の組成について. 鉱山地質特別号, 日本の金銀鉱床, 10, 151-158.

矢内桂三, 井上武, 大口健志 (1973) 朝日山地の白亜紀後期田川酸性岩類-新第三系グリーン  
ン・タフ層基盤岩の再検討-. 地質学雑誌, 79, 11-22.

# 付録

## ビスマス鉱物化学組成

### 1. 岩船岩体に伴う鉱床群

- (1) 脇川鉱山
- (2) 重石鉱山
- (3) 神徳鉱山
- (4) 高根鉱山
- (5) 鍋倉鉱山
- (6) 塩野町鉱山
- (7) 能化山鉱山
- (8) 大徳鉱山
- (9) 観世音鉱山
- (10) 金丸鉱山

### 2. 早田岩体に伴う鉱床群

- (1) 黒森鉱山
- (2) 大広鉱山
- (3) 砂川朝日鉱山
- (4) 本庫鉱山
- (5) 本郷鉱山
- (6) 早田川鉱山
- (7) 八久和鉱山
- (8) 大張鉱山

### 3. 西田川岩体に伴う鉱床群

- (1) 福栄邨鉱山
- (2) 万代鉱山

## 1. 岩船岩体に伴う鉱床群

### (1) 脇川鉱山

鉱物名	分析数	実験式
自然蒼鉛	1	Bi
輝蒼鉛鉱	15	(Bi <sub>1.96</sub> Cu <sub>0.02</sub> Pb <sub>0.02</sub> )Σ <sub>2.00</sub> S <sub>2.99</sub> (Total = 5)
コサラ鉱	10	(Pb <sub>1.70</sub> Cu <sub>0.18</sub> Ag <sub>0.15</sub> )Σ <sub>2.03</sub> Bi <sub>2.04</sub> S <sub>4.93</sub> (Total = 9)
リリアン鉱	10	(Pb <sub>2.02</sub> Ag <sub>0.45</sub> )Σ <sub>2.47</sub> Bi <sub>2.48</sub> S <sub>6.05</sub> (Total = 11)
アレクス鉱	4	(Bi <sub>2.70</sub> Pb <sub>0.40</sub> Sb <sub>0.01</sub> )Σ <sub>3.11</sub> Te <sub>1.96</sub> S <sub>1.92</sub> (Total = 7)

### (2) 重石鉱山

鉱物名	分析数	実験式
自然蒼鉛	1	Bi
輝蒼鉛鉱	13	Bi <sub>2.01</sub> S <sub>2.99</sub> (Total = 5)
カニツアロ鉱	2	(Pb <sub>7.22</sub> Ag <sub>0.31</sub> Fe <sub>0.28</sub> Cu <sub>0.16</sub> )Σ <sub>7.97</sub> Bi <sub>10.15</sub> S <sub>22.88</sub> (Total = 41)
コサラ鉱	3	(Pb <sub>1.80</sub> Cu <sub>0.33</sub> Fe <sub>0.02</sub> Ag <sub>0.01</sub> )Σ <sub>2.16</sub> Bi <sub>1.88</sub> S <sub>4.96</sub> (Total = 9)
リリアン鉱	4	(Pb <sub>2.64</sub> Ag <sub>0.15</sub> Cu <sub>0.01</sub> Fe <sub>0.01</sub> )Σ <sub>2.81</sub> Bi <sub>2.16</sub> S <sub>6.03</sub> (Total = 11)
パボン鉱	4	(Ag <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.09</sub> )Σ <sub>1.04</sub> (Bi <sub>2.91</sub> Pb <sub>0.01</sub> )Σ <sub>2.92</sub> S <sub>5.04</sub> (Total = 9)
ホセ鉱 A	3	Bi <sub>4.07</sub> Te <sub>0.90</sub> S <sub>2.03</sub> (Total = 7)
インゴダ鉱	2	(Bi <sub>1.90</sub> Pb <sub>0.04</sub> Sb <sub>0.01</sub> )Σ <sub>1.95</sub> Te <sub>1.05</sub> S <sub>1.01</sub> (Total = 4)

### (3) 神徳鉱山

鉱物名	分析数	実験式
自然蒼鉛	2	Bi
輝蒼鉛鉱	10	(Bi <sub>1.97</sub> Cu <sub>0.02</sub> Pb <sub>0.01</sub> )Σ <sub>2.00</sub> S <sub>2.99</sub> (Total = 5)
アイキン鉱	9	Cu <sub>1.03</sub> Pb <sub>0.97</sub> Bi <sub>1.01</sub> S <sub>2.99</sub> (Total = 6)
カニツアロ鉱	7	(Pb <sub>7.72</sub> Ag <sub>0.18</sub> Cu <sub>0.04</sub> )Σ <sub>7.94</sub> Bi <sub>10.12</sub> S <sub>22.94</sub> (Total = 41)
コサラ鉱	5	(Pb <sub>1.75</sub> Cu <sub>0.33</sub> Ag <sub>0.04</sub> Fe <sub>0.03</sub> )Σ <sub>2.15</sub> Bi <sub>1.92</sub> S <sub>4.93</sub> (Total = 9)
リリアン鉱	6	(Pb <sub>2.59</sub> Ag <sub>0.16</sub> Cu <sub>0.02</sub> )Σ <sub>2.77</sub> Bi <sub>2.20</sub> S <sub>6.03</sub> (Total = 11)
ホセ鉱 A	3	Bi <sub>4.09</sub> Te <sub>0.89</sub> S <sub>2.02</sub> (Total = 7)
生野鉱	6	(Bi <sub>3.64</sub> Pb <sub>0.29</sub> )Σ <sub>3.93</sub> (S <sub>2.99</sub> Te <sub>0.08</sub> )Σ <sub>3.07</sub> (Total = 7)

(4) 高根鉍山

鉍物名	分析数	実験式
グスタフ鉍	3	$(\text{Ag}_{0.91}\text{Fe}_{0.03})_{\Sigma 0.94}\text{Pb}_{1.13}(\text{Bi}_{2.93}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 2.94}(\text{S}_{5.97}\text{Se}_{0.02})_{\Sigma 5.99}$ (Total = 11)

(5) 鍋倉鉍山

鉍物名	分析数	実験式
自然蒼鉛	4	Bi
輝蒼鉛鉍	4	$(\text{Bi}_{1.98}\text{Cu}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 2.00}\text{S}_{3.00}$ (Total = 5)
硫テルル蒼鉛鉍	4	$(\text{Bi}_{2.03}\text{Ag}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 2.05}\text{Te}_{1.91}\text{S}_{1.04}$ (Total = 5)

(6) 塩野町鉍山

鉍物名	分析数	実験式
自然蒼鉛	1	Bi
輝蒼鉛鉍	8	$(\text{Bi}_{1.98}\text{Cu}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 2.00}\text{S}_{3.00}$ (Total = 5)

(7) 能化山鉍山

鉍物名	分析数	実験式
自然蒼鉛	3	Bi
輝蒼鉛鉍	3	$(\text{Bi}_{1.97}\text{Cu}_{0.01})_{\Sigma 1.98}\text{S}_{3.01}$ (Total = 5)
生野鉍	3	$\text{Bi}_{3.98}(\text{S}_{3.01}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 3.02}$ (Total = 7)

(8) 大徳鉍山

鉍物名	分析数	実験式
輝蒼鉛鉍	2	$(\text{Bi}_{1.92}\text{Cu}_{0.06}\text{Pb}_{0.05})_{\Sigma 2.03}\text{S}_{2.97}$ (Total = 5)
カニツァロ鉍	4	$(\text{Pb}_{7.40}\text{Ag}_{0.33}\text{Cu}_{0.04})_{\Sigma 7.77}\text{Bi}_{10.16}(\text{S}_{22.98}\text{Te}_{0.09})_{\Sigma 23.07}$ (Total = 41)
リリアン鉍	2	$(\text{Pb}_{2.62}\text{Ag}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 2.79}\text{Bi}_{2.19}\text{S}_{6.01}$ (Total = 11)



(9) 観世音鉱山

鉱物名	分析数	実験式
リリアン鉱	4	$(\text{Ag}_{0.52}\text{Cu}_{0.06})_{\Sigma 0.58}(\text{Pb}_{1.89}\text{Cd}_{0.02})_{\Sigma 1.91}(\text{Bi}_{2.50}\text{Sb}_{0.02})_{\Sigma 2.52}(\text{S}_{5.96}\text{Se}_{0.03})_{\Sigma 5.99}$

(10) 金丸鉱山

鉱物名	分析数	実験式
自然蒼鉛	2	Bi
輝蒼鉛鉱	5	$\text{Bi}_{2.00}\text{S}_{3.00}$ (Total = 5)
ホセ鉱 A	10	$\text{Bi}_{4.06}\text{Te}_{0.90}(\text{S}_{2.03}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 2.04}$ (Total = 7)
ホセ鉱 B	3	$\text{Bi}_{4.13}\text{Te}_{1.82}\text{S}_{1.05}$ (Total = 7)

## 2. 早田岩体に伴う鉱床群

### (1) 黒森鉱山

鉱物名	分析数	実験式
ウィチヘン鉱	10	$(\text{Cu}_{3.04}\text{Ag}_{0.02})_{\Sigma 3.06}\text{Bi}_{0.93}\text{S}_{3.01}$ (Total = 7)

### (2) 大広鉱山

鉱物名	分析数	実験式
自然蒼鉛	5	Bi
輝蒼鉛鉱	10	$(\text{Bi}_{1.90}\text{Cu}_{0.03}\text{Pb}_{0.03}\text{Sb}_{0.02})_{\Sigma 1.98}\text{S}_{3.02}$ (Total = 5)
ウィチヘン鉱	12	$(\text{Cu}_{2.96}\text{Ag}_{0.08})_{\Sigma 3.04}\text{Bi}_{0.95}\text{S}_{3.02}$ (Total = 7)
アイキン鉱	8	$\text{Cu}_{1.03}\text{Pb}_{0.96}\text{Bi}_{0.99}\text{S}_{3.01}$ (Total = 6)
ハンマー鉱	8	$\text{Cu}_{2.02}\text{Pb}_{1.92}(\text{Bi}_{4.01}\text{Sb}_{0.03})_{\Sigma 4.04}(\text{S}_{8.93}\text{Se}_{0.10})_{\Sigma 9.03}$ (Total = 17)
クルプカ鉱	10	$\text{Cu}_{1.07}\text{Pb}_{0.97}(\text{Bi}_{2.94}\text{Sb}_{0.03})_{\Sigma 2.97}(\text{S}_{5.95}\text{Se}_{0.04})_{\Sigma 5.99}$ (Total = 11)
ペコ鉱	10	$\text{Cu}_{1.15}\text{Pb}_{0.94}(\text{Bi}_{10.68}\text{Sb}_{0.10})_{\Sigma 10.78}(\text{S}_{17.97}\text{Se}_{0.16})_{\Sigma 18.13}$ (Total = 31)
ガレノビスマス鉱	11	$\text{Pb}_{0.99}(\text{Bi}_{1.97}\text{Sb}_{0.03})_{\Sigma 2.00}\text{S}_{4.02}$ (Total = 7)
コサラ鉱	16	$(\text{Pb}_{1.64}\text{Cu}_{0.34}\text{Ag}_{0.18})_{\Sigma 2.16}(\text{Bi}_{1.79}\text{Sb}_{0.14})_{\Sigma 1.93}\text{S}_{4.91}$ (Total = 9)
リリアン鉱	16	$(\text{Ag}_{0.59}\text{Cu}_{0.05})_{\Sigma 0.64}(\text{Pb}_{1.75}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 1.76}(\text{Bi}_{2.43}\text{Sb}_{0.13})_{\Sigma 2.56}(\text{S}_{6.03}\text{Te}_{0.01})_{\Sigma 6.04}$
マコビッキ鉱	6	$\text{Ag}_{1.14}\text{Cu}_{2.80}\text{Pb}_{0.38}(\text{Bi}_{10.26}\text{Sb}_{0.06})_{\Sigma 10.32}(\text{S}_{17.58}\text{Se}_{0.28}\text{Te}_{0.14})_{\Sigma 18.00}$
硫テルル蒼鉛鉱	1	$(\text{Bi}_{1.96}\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 1.99}\text{Te}_{1.99}\text{S}_{1.01}$ (Total = 5)
ホセ鉱 A	7	$(\text{Bi}_{4.02}\text{Pb}_{0.03}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 4.06}\text{Te}_{0.82}(\text{S}_{2.04}\text{Se}_{0.08})_{\Sigma 2.12}$ (Total = 7)
生野鉱	9	$(\text{Bi}_{3.63}\text{Pb}_{0.27})_{\Sigma 3.90}(\text{S}_{2.97}\text{Te}_{0.10}\text{Se}_{0.03})_{\Sigma 3.10}$ (Total = 7)
アレクス鉱	11	$(\text{Bi}_{2.63}\text{Pb}_{0.45}\text{Sb}_{0.02})_{\Sigma 3.10}\text{Te}_{2.08}\text{S}_{1.82}$ (Total = 7)

### (3) 砂川朝日鉱山

鉱物名	分析数	実験式
輝蒼鉛鉱	7	$(\text{Bi}_{1.84}\text{Sb}_{0.09}\text{Cu}_{0.03}\text{Pb}_{0.03})_{\Sigma 1.99}\text{S}_{3.00}$ (Total = 5)
コサラ鉱	15	$(\text{Pb}_{1.78}\text{Ag}_{0.13}\text{Cu}_{0.05}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 1.97}(\text{Bi}_{1.93}\text{Sb}_{0.10})_{\Sigma 2.03}\text{S}_{5.00}$ (Total = 9)
リリアン鉱	5	$(\text{Pb}_{1.91}\text{Ag}_{0.49})_{\Sigma 2.40}(\text{Bi}_{2.45}\text{Sb}_{0.07})_{\Sigma 2.52}(\text{S}_{6.06}\text{Te}_{0.01})_{\Sigma 6.07}$ (Total = 11)

(4) 本庫鉍山

鉍物名	分析数	実験式
輝蒼鉛鉍	15	$(\text{Bi}_{1.91}\text{Cu}_{0.06}\text{Pb}_{0.05}\text{Sb}_{0.02})_{\Sigma 2.04}(\text{S}_{2.96}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 2.97}$ (Total = 5)
硫テルル蒼鉛鉍	9	$(\text{Bi}_{2.01}\text{Ag}_{0.01}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 2.03}\text{Te}_{1.90}\text{S}_{1.07}$ (Total = 5)
マコビッキ鉍	10	$\text{Ag}_{1.95}\text{Cu}_{2.12}\text{Pb}_{0.38}\text{Bi}_{10.51}(\text{S}_{17.95}\text{Se}_{0.05})_{\Sigma 18.00}$ (S + Se + Te = 18)

(5) 本郷鉍山

鉍物名	分析数	実験式
ウィチヘン鉍	10	$(\text{Cu}_{3.02}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 3.03}(\text{Bi}_{0.98}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 0.99}(\text{S}_{2.97}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 2.98}$ (Total = 7)
アイキン鉍	10	$\text{Cu}_{1.07}\text{Pb}_{0.98}\text{Bi}_{0.97}(\text{S}_{2.96}\text{Se}_{0.02})_{\Sigma 2.98}$ (Total = 6)

(6) 早田川鉍山

鉍物名	分析数	実験式
コサラ鉍	9	$(\text{Pb}_{1.63}\text{Cu}_{0.45}\text{Ag}_{0.13}\text{Cd}_{0.01})_{\Sigma 2.22}(\text{Bi}_{1.89}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 1.90}(\text{S}_{4.87}\text{Te}_{0.01})_{\Sigma 4.88}$
アイキン鉍	5	$\text{Cu}_{0.95}\text{Pb}_{0.90}\text{Bi}_{1.10}\text{S}_{3.05}$ (Total = 6)

(7) 八久和鉍山

鉍物名	分析数	実験式
ウィチヘン鉍	10	$(\text{Cu}_{3.05}\text{Ag}_{0.01})_{\Sigma 3.06}(\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.01})_{\Sigma 0.95}\text{S}_{2.99}$ (Total = 7)
アイキン鉍	5	$\text{Cu}_{1.05}\text{Pb}_{0.93}\text{Bi}_{1.02}\text{S}_{3.00}$ (Total = 6)

## (8) 大張鉍山

鉍物名	分析数	実験式
自然蒼鉛	1	Bi
輝蒼鉛鉍	13	(Bi <sub>1.83</sub> Cu <sub>0.10</sub> Pb <sub>0.08</sub> Sb <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ2.02</sub> (S <sub>2.96</sub> Se <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ2.97</sub> (Total = 5)
銅ビスマス鉍	15	(Cu <sub>7.71</sub> Fe <sub>0.41</sub> ) <sub>Σ8.12</sub> (Bi <sub>12.17</sub> Ag <sub>1.57</sub> Pb <sub>0.07</sub> Sb <sub>0.07</sub> ) <sub>Σ13.88</sub> (S <sub>23.95</sub> Se <sub>0.06</sub> ) <sub>Σ24.01</sub>
ホドルサ鉍	30	(Cu <sub>7.64</sub> Fe <sub>0.36</sub> ) <sub>Σ8.00</sub> (Bi <sub>11.18</sub> Cu <sub>0.35</sub> Ag <sub>0.26</sub> Pb <sub>0.07</sub> Sb <sub>0.07</sub> ) <sub>Σ11.93</sub> (S <sub>21.98</sub> Se <sub>0.09</sub> ) <sub>Σ22.07</sub>
クプチク鉍	30	(Cu <sub>3.56</sub> Fe <sub>0.50</sub> Zn <sub>0.04</sub> ) <sub>Σ4.10</sub> (Bi <sub>4.84</sub> Sb <sub>0.03</sub> ) <sub>Σ4.87</sub> (S <sub>10.00</sub> Se <sub>0.03</sub> ) <sub>Σ10.03</sub>
パデュラ鉍	30	Cu <sub>7.00</sub> [(Cu <sub>0.50</sub> Ag <sub>0.17</sub> ) <sub>Σ0.67</sub> Pb <sub>1.27</sub> Bi <sub>11.01</sub> Sb <sub>0.05</sub> ] <sub>Σ13.00</sub> (S <sub>21.91</sub> Se <sub>0.09</sub> ) <sub>Σ22.00</sub>
エンプレクト鉍	25	Cu <sub>1.03</sub> (Bi <sub>0.95</sub> Sb <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.96</sub> S <sub>2.01</sub> (Total = 4)
ウィチヘン鉍	23	(Cu <sub>2.88</sub> Ag <sub>0.16</sub> ) <sub>Σ3.04</sub> Bi <sub>0.94</sub> S <sub>3.02</sub> (Total = 7)
アイキン鉍	17	Cu <sub>1.02</sub> Pb <sub>0.97</sub> Bi <sub>1.00</sub> S <sub>3.02</sub> (Total = 6)
フリードリヒ鉍	6	Cu <sub>5.10</sub> Pb <sub>4.74</sub> (Bi <sub>7.00</sub> Sb <sub>0.04</sub> ) <sub>Σ7.04</sub> S <sub>18.12</sub> (Total = 35)
ハマー鉍	11	Cu <sub>1.95</sub> Pb <sub>1.88</sub> (Bi <sub>3.91</sub> Sb <sub>0.12</sub> ) <sub>Σ4.03</sub> S <sub>9.14</sub> (Total = 17)
リンドストローム鉍	9	Cu <sub>3.01</sub> Pb <sub>2.88</sub> (Bi <sub>6.82</sub> Sb <sub>0.13</sub> ) <sub>Σ6.95</sub> S <sub>15.16</sub> (Total = 28)
クルプカ鉍	20	Cu <sub>1.09</sub> Pb <sub>0.99</sub> (Bi <sub>2.91</sub> Sb <sub>0.02</sub> ) <sub>Σ2.93</sub> (S <sub>5.96</sub> Se <sub>0.02</sub> ) <sub>Σ5.98</sub> (Total = 11)
ペコ鉍	7	Cu <sub>0.92</sub> Pb <sub>0.84</sub> (Bi <sub>10.96</sub> Sb <sub>0.15</sub> ) <sub>Σ11.11</sub> (S <sub>18.26</sub> Se <sub>0.04</sub> ) <sub>Σ18.30</sub> (Total = 31)
ヌフィールド鉍	12	Cu <sub>1.50</sub> Pb <sub>2.00</sub> (Pb <sub>0.34</sub> Bi <sub>0.34</sub> Sb <sub>0.32</sub> ) <sub>Σ1.00</sub> Bi <sub>2.00</sub> (S <sub>7.09</sub> Se <sub>0.02</sub> ) <sub>Σ7.11</sub> (Pb + Bi + Sb = 5)
ガレノビスマス鉍	8	Pb <sub>0.99</sub> (Bi <sub>1.90</sub> Sb <sub>0.07</sub> ) <sub>Σ1.97</sub> S <sub>4.03</sub> (Total = 7)
カニツァロ鉍	7	(Pb <sub>7.23</sub> Ag <sub>0.47</sub> Cu <sub>0.31</sub> Fe <sub>0.12</sub> ) <sub>Σ8.13</sub> (Bi <sub>9.72</sub> Sb <sub>0.27</sub> ) <sub>Σ9.99</sub> (S <sub>22.62</sub> Se <sub>0.15</sub> Te <sub>0.10</sub> ) <sub>Σ22.86</sub>
コサラ鉍	19	(Pb <sub>1.65</sub> Cu <sub>0.40</sub> Ag <sub>0.11</sub> Cd <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ2.17</sub> (Bi <sub>1.71</sub> Sb <sub>0.20</sub> ) <sub>Σ1.91</sub> (S <sub>4.91</sub> Te <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ4.92</sub>
リリアン鉍	19	(Pb <sub>2.70</sub> Ag <sub>0.12</sub> Cu <sub>0.03</sub> ) <sub>Σ2.85</sub> (Bi <sub>2.05</sub> Sb <sub>0.06</sub> ) <sub>Σ2.11</sub> (S <sub>6.02</sub> Te <sub>0.01</sub> Se <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ6.04</sub>
マコビッキ鉍	30	Ag <sub>1.27</sub> Cu <sub>2.60</sub> Pb <sub>0.28</sub> Bi <sub>10.23</sub> S <sub>18</sub> (S + Te + Se = 18)
銅マコビッキ鉍	7	Cu <sub>8.66</sub> Ag <sub>2.43</sub> Pb <sub>2.32</sub> Bi <sub>18.07</sub> S <sub>36</sub> (S + Te + Se = 36)
三原鉍	11	Cu <sub>4.02</sub> Fe <sub>0.99</sub> Pb <sub>1.01</sub> Bi <sub>0.95</sub> S <sub>6.03</sub> (Total = 13)
硫テルル蒼鉛鉍	11	(Bi <sub>1.97</sub> Pb <sub>0.03</sub> Sb <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ2.01</sub> Te <sub>1.91</sub> S <sub>1.07</sub> (Total = 5)
ホセ鉍 B	9	(Cu <sub>0.05</sub> Pb <sub>0.05</sub> Bi <sub>3.89</sub> Sb <sub>0.02</sub> ) <sub>Σ4.01</sub> Te <sub>1.95</sub> S <sub>1.04</sub> (Total = 7)
都茂鉍	11	(Bi <sub>1.00</sub> Pb <sub>0.01</sub> Sb <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ1.02</sub> Te <sub>0.98</sub> (Total = 2)
ラクリッジ鉍	2	(Bi <sub>2.96</sub> Sb <sub>0.03</sub> Cu <sub>0.03</sub> Ag <sub>0.02</sub> Pb <sub>0.02</sub> ) <sub>Σ3.06</sub> (Te <sub>3.90</sub> S <sub>0.03</sub> ) <sub>Σ3.93</sub> (Total = 7)
テルル蒼鉛鉍	9	(Bi <sub>1.96</sub> Ag <sub>0.02</sub> Sb <sub>0.02</sub> ) <sub>Σ2.00</sub> (Te <sub>2.99</sub> S <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ3.00</sub> (Total = 5)

## 1. 西田川岩体に伴う鉱床群

### (1) 福栄邨鉱山

鉱物名	分析数	実験式
自然蒼鉛	5	Bi
輝蒼鉛鉱	23	(Bi <sub>1.97</sub> Cu <sub>0.02</sub> Pb <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ2.00</sub> S <sub>2.99</sub> (Total = 5)
クルプカ鉱	15	Cu <sub>1.04</sub> Pb <sub>1.00</sub> Bi <sub>2.99</sub> (S <sub>5.98</sub> Se <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ5.99</sub> S <sub>5.98</sub> (Total = 6)
ガレノビスマス鉱	7	(Pb <sub>1.00</sub> Cu <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ1.01</sub> Bi <sub>1.98</sub> S <sub>4.01</sub> (Total = 4)
コサラ鉱	16	(Pb <sub>1.61</sub> Cu <sub>0.26</sub> Ag <sub>0.17</sub> Cd <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ2.05</sub> Bi <sub>2.03</sub> (S <sub>4.91</sub> Se <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ4.92</sub> (Total = 9)
グスタフ鉱	13	(Ag <sub>0.76</sub> Cu <sub>0.05</sub> ) <sub>Σ0.81</sub> (Pb <sub>1.30</sub> Cd <sub>0.02</sub> ) <sub>Σ1.32</sub> Bi <sub>2.86</sub> (S <sub>5.99</sub> Se <sub>0.01</sub> Te <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ6.01</sub>
硫テルル蒼鉛鉱	10	(Bi <sub>2.02</sub> Sb <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ2.03</sub> Te <sub>1.92</sub> S <sub>1.05</sub> (Total = 5)
ホセ鉱 A	7	(Bi <sub>3.98</sub> Sb <sub>0.01</sub> As <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ4.00</sub> Te <sub>0.93</sub> S <sub>2.08</sub> (Total = 7)
ホセ鉱 B	10	(Bi <sub>3.98</sub> Sb <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ3.99</sub> Te <sub>1.96</sub> S <sub>1.05</sub> (Total = 7)
インゴダ鉱	13	(Bi <sub>1.99</sub> Sb <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ2.00</sub> Te <sub>0.95</sub> S <sub>1.06</sub> (Total = 4)

### (2) 万代鉱山

鉱物名	分析数	実験式
コサラ鉱	9	(Pb <sub>1.75</sub> Cu <sub>0.23</sub> Ag <sub>0.09</sub> Cd <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ2.08</sub> (Bi <sub>1.81</sub> Sb <sub>0.16</sub> ) <sub>Σ1.97</sub> S <sub>4.96</sub> (Total = 9)