

茨城縣諏訪鑛山產の數種の含テルル鑛物について

竹内常彦* 島田 健** 南部松夫***

Some Tellurium-Bearing Minerals from Suwa Mine, Ibaragi Prefecture. By
Tsunehiko TAKEUCHI, Mamoru SHIMADA and Matsuo NAMBU

Suwa Mine is situated about 4 km south of Hitachi Mine which is one of the mines famous for the deposit of copper in Japan. The deposits of this mine which belong to the banded cupriferous pyrite deposit have developed, in general, concordantly with the major structures of mother rock composed of green schist.

The ores in this mine consist mainly of pyrite with a small quantity of chalcopyrite. Veinlets and lenses of quartz often occur in the gangue rock and near both walls of the pyritic ore.

Recently some tellurium-bearing minerals was found in quartz veinlets at 250 m level of No. 1 Maiyama ore body. The ores at this level consist of quartz, epidote, chlorite, pyrite, chalcopyrite, tellurobismuthite, altaite and tellurium-bearing galena with a small quantity of petzite, sylvanite, sphalerite and galena.

The order of succession of these minerals are as follows:

- (1) Gangue mineral
- (2) Sulphide mineral
- (3) Tellurium mineral
- (4) Native gold

In this report above-mentioned tellurium minerals are studied by means of microscopic, spectrographic and X-ray examinations and of chemical analysis.

(Received June 4, 1957)

1. 緒 言

諏訪鑛山は日本鑛業株式會社日立鑛山の南方約4kmの茨城縣多賀郡諏訪に位置し、目下日立鑛山の支山として、硫化鐵鑛および銅鑛を對象に稼行されている。鑛床は前山、永盛の2者よりなり、何れも低變成度の綠色岩類中に胚胎する層狀（含銅）硫化鐵鑛床である。

昭和29年4月、坑外にてズリ鑛車より、テルル鑛物と思われる銀白色の板狀結晶を隨伴する高品位の自然金石英鑛が見出され、出所が探査された結果、この鑛石は第1前山鑛體 250m 4番切羽より搬出されたことが判明した。含テルル鑛物石英脈は10~15g/tの金を含有し、本鑛床の他の部分の含金が0.3g/t程度に過ぎないのに比し、遙かに高品位であつて、鑛床學的にも興味ある事實であるが、現在までのところこの切羽以外にテルル鑛物の產出は認められていない。

筆者等は本鑛床の含テルル鑛物を顯微鏡、化學分析、X線粉末法の諸方法でしらべ、鑛物組成を明かにしたので、結果の概略を報告する。

2. 鑛 石 の 產 狀

鑛床の母岩である綠色片岩の片理面の一般走向はN 35~50 Eで40~75 SEの傾斜を示し、一部には小褶曲やうねりが認められる。鑛體は片理面に沿つたり、これを切つたりしているが、大局的には片理面に平行に胚胎している。母岩の線構造は顯著に發達し鑛體の落しの方向は線構造とほぼ一致する^{1)~4)}。

選鑛製鍊研究所報告 第266號

* 東北大學理學部岩石鑛物鑛床學教室 選鑛製鍊研究所兼務

** 日本鑛業株式會社 比島出張所

*** 東北大學選鍊製鍊研究所

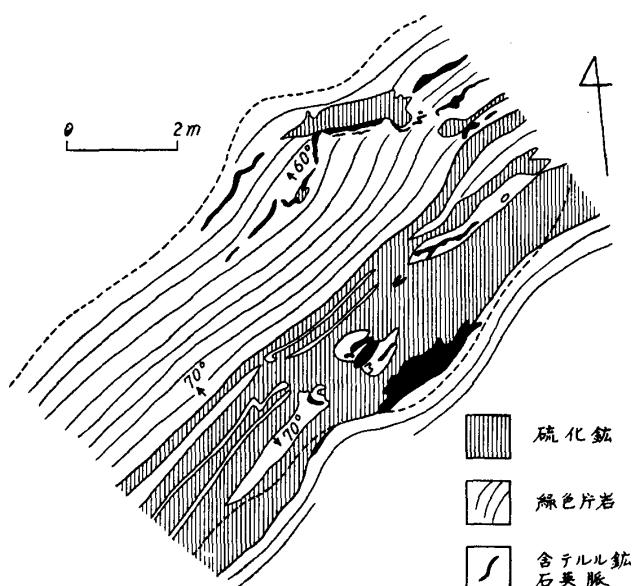
- 1) 神山貞二、杉山隆二、今井直哉、米林 滋、加納 博、茅原一也、佐藤信男、笠倉健一郎：地質、57(1951), 270.
- 2) 杉山隆二：新瀉大理研究報告、第2集、3(1955), 1.
- 3) 杉山隆二：鑛山地質、5(1955), 162.
- 4) 加納 博：秋田大地下資源開發研究報告、17(1957), 1.

礦石は緻密な黄鐵礦の集合よりなり部分的に黄銅礦を伴ない所謂層状含銅硫化鐵礦床に普通に見られる礦石である。礦脈の兩盤や中石にはしばしば不規則脈状ないしレンズ状の石英を伴つてゐる。この種の石英脈は一般に無毛であるが稀に少量の黄鐵礦、黄銅礦を含むことがあり、かつしばしば片理を切つて發達し、礦床形成の末期の礦化によるものと推定される。

問題のテルル礦物の唯一の產地である第一前山礦體 250 m 4番切羽の天盤のスケッチは第1圖の如くである。硫化礦體 (0.1% Cu, 48.00 % S) は小褶曲によつて逆傾斜を示しており、1部のものは下盤側に大きく入り込みを見せてゐる。石英脈の巾は數 cm より數 10 cm 程度のものでテルル礦物を含む點をのぞけば他の部分の硫化礦體および石英脈と同格で顯著な相違點を認めることは出來ない。

石英およびテルル礦物以外の脈構成礦物は方解石、綠泥石、綠簾石、黄鐵礦、閃亞鉛礦、方鉛礦、自然金である。

脈に接する綠色片岩は粗粒安山岩質の組織を示し、輝石類はすべて角閃石、綠泥石に變じ、綠簾石化、珪化、方解石化も顯著で、この部分には通常硫化礦物、テルル礦物が點々と鑲染している。



第1圖 含テルル鉱石英脈坑内天盤地質圖
(日立鑛山探査課原圖)

3. テルル鉱物

本礦床の含テルル鉱物は tellurobismuthite, アルタイ鉱, 含テルル方鉛鉱, シルバニヤ鉱, ペツツ鉱の5者である。

Tellurobismuthite (Bi_2Te_3) は tetradyomite ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), guenlingite (Bi_4TeS_3), joseite (Bi_3TeS), wehrelite (Bi_3Te ?) と共に tetradyomite 族鉱物に屬している。この族の鉱物のうち本邦での產出が明瞭なのは tellurobismuthite のみであつて、大谷鑛山の外 2,3ヶ所の產地が挙げられている。

大谷鑛山のテルル鉱物は近藤信興⁵⁾が採取した試料を南英一⁶⁾が定性分析を行い、tetradyomite と推定し、續いて渡邊萬次郎⁷⁾の反射顯微鏡による研究、および八木次男⁸⁾の定量分析が行われた。八木次男の分析結果がほゞ純粹な Bi_2Te_3 であつたにも拘らず、この鉱物を tellurobismuthite とせず “Sulphur-poor tetradyomite” として記載されたのは、當時は硫黄を缺くか又は極めて硫黄に乏しい tetradyomite の變種を tellurobismuthite と呼ぶ見解が行はれ、tellurobismuthite が tetradyomite と共に獨立の鉱物として認められたのは 1940 年 C. Frondel⁹⁾の研究以来のことであることに歸因するのである。從つて大谷鑛山の tetradyomite 族鉱物は tellurobismuthite とすべきであつて、Dana¹⁰⁾ 7版でも tellurobismuthite として採用している。

アルタイ鉱 (Altaite, PbTe) は兵庫縣竹野鑛山より產するとされているが、尙多少の疑問が

5) 近藤信興: 地質, 37 (1916), 74.

6) 南英一: 地質, 37 (1916), 73.

7) 渡邊萬次郎: 岩礦, 6 (1917), 201.

8) 八木次男: 岩礦, 6 (1917), 224.

9) Frondel, C.: Am. J. Sci., 238 (1940), 88.

10) Palache, C., H. Berman and C. Frondel: Dana's System of Mineralogy, 7ed. Vol. 1 (1944), 160.

あるようである^{11),12)}.

最近札幌市小別澤鑛山のアルタイ鑛について石橋正夫¹³⁾のくわしい顯微鏡觀察が行われた。テルルを含む方鉛鑛の本邦での產出はいまだ聞かない。シルバニヤ鑛(Sylvanite, Au Ag Te₄)は北海道手稻鑛山¹⁴⁾、同小別澤鑛山¹³⁾、靜岡縣須崎鑛山¹⁴⁾より產出する。ペツツ鑛(Petzite, Ag₃AuTe)は岩手縣野尻鑛山¹⁵⁾よりシルバニヤ鑛と共に產することが報告されているが兩者共再検討が必要とされている¹⁶⁾。最近に至つてペツツ鑛は石橋正夫¹³⁾によつて前記小別澤鑛山より見出された。

a) Tellurobismuthite¹⁷⁾

(i) 產狀及び共生關係

Tellurobismuthite は銀白色に輝く 1~3 mm 大のものが多く、底面に平行な劈開が著しく發達していて容易に爪先で薄葉として剝離することができる。肉眼的には黃銅鐵と共に黃鐵鑛の外縁部に分布し、しかも方解石の劈開面に沿い或は石英、方解石の割目や粒間を埋めている場合が多い。しかし鏡下に觀察すると tellurobismuthite はアルタイ鑛と入り亂れて共生し、しばしば含テルル方鉛鑛を、稀にペツツ鑛、シルバニヤ鑛を伴つてゐる。(寫眞 1—1,5)

(ii) 鏡下の性質

琢磨良好で、研磨硬度は相接するアルタイ鑛とはほど同程度、方鉛鑛よりやゝ軟かい。反射光は赤味を帶びた白色、反射多色性は弱いが、異方性はやゝ顯著で、灰色~黃灰色に變化する。

腐蝕試験は HNO₃ で發泡して黒變、HCl では多少變彩、FeCl₃ では灰黑色に變じ、KOH, HgCl₂ では殆んど犯されない。これらの性質は從來知られている tellurobismuthite の性質とほど一致する。しかし tetradyomite 族鑛物の鏡下の性質は互に類似し、鏡下の同一視野で直接比較できる場合を除いては、相互の差異を求めるることは甚だ困難であるとされている。

(iii) X線粉末寫眞

鑛石を 1 mm 程度に粉碎し、双眼顯微鏡によつてテルル鑛物を集め、これをカナダバルサムで固結して研磨し、反射顯微鏡で tellurobismuthite を精選した。このX線粉末法によるデータを寫眞 2 および第 1 表に示した。面間距離、比較濃度は大谷鑛山の tellurobismuthite とよく一致する。なお比較のために Colorado 州 Whitehorn 產¹⁹⁾の tellurobismuthite の廻折線データを併記する。

(iv) 化學分析

化學分析のために充分な tellurobismuthite を選別することが出來なかつたので、止むを得ず若干のアルタイ鑛その他の鑛物を含むものを分析した。結果は第 2 表に示す。いま得られた Bi は總て Bi₂Te₃ の状態にあるものとし、殘余の Te で PbTe を作り、次に S で PbS を作ると三者のモル比は 69.92%, 27.45%, 2.63% となる。この結果は分析試料を鏡下で吟味した鑛物組成、および Rosiwal 法で求めた重量比とほぼ調和する。尙この試料をX線粉末法で吟味して、後述の如くアルタイ鑛の廻折線を認めることが出來た。

日立鑛山製錬部電鍊課研究係で行われた分光分析結果を第 3 表に掲げる。最も強く認められるのは Pb, Bi, Te の 3 者でこれらは tellurobismuthite、アルタイ鑛の主成分をなすものである。

11) 伊藤貞一、櫻井欽一：日本鑛物誌、3 版、上巻 (1947), 54.

12) 向山 廣：地質、55 (1949), 140.

13) 石橋正夫：鑛物學雜誌、2 (1956), 447.

14) 伊藤貞一、櫻井欽一：日本鑛物誌、3 版、上巻 (1947), 115.

15) 金原信泰：20萬分1 地質圖筆石圖幅説明書 (1903), 37.

16) Watanabe, M. : Sci. Rep. Tohoku Univ. 3rd Ser. 4 (1952), 45.

17) Tetradyomite, tellurobismuthite の和名について多少の混亂がある。前者の和名として南英一⁶⁾はテルル化蒼鉛鑛、渡邊萬次郎⁷⁾、石橋正夫¹³⁾等はテルル蒼鉛鑛を採用しているが、日本鑛物誌三版では tellurobismuthite をテルル蒼鉛鑛と呼び、又最近日本鑛物學會では¹⁸⁾ tetradyomite group にテルル蒼鉛鑛族の和名を與えている。本文で和名を用いないのはかかる理由による。

18) 鑛物學雜誌、2 (1955), 320.

19) Harcourt, G. A. : Am. Min., 27 (1942), 6~6.

Al, Si, Mg, Ca, Fe は主に母岩の影響と思われ、また Ag はペツツ礦、シルバニヤ礦に含まれるものと思われる。

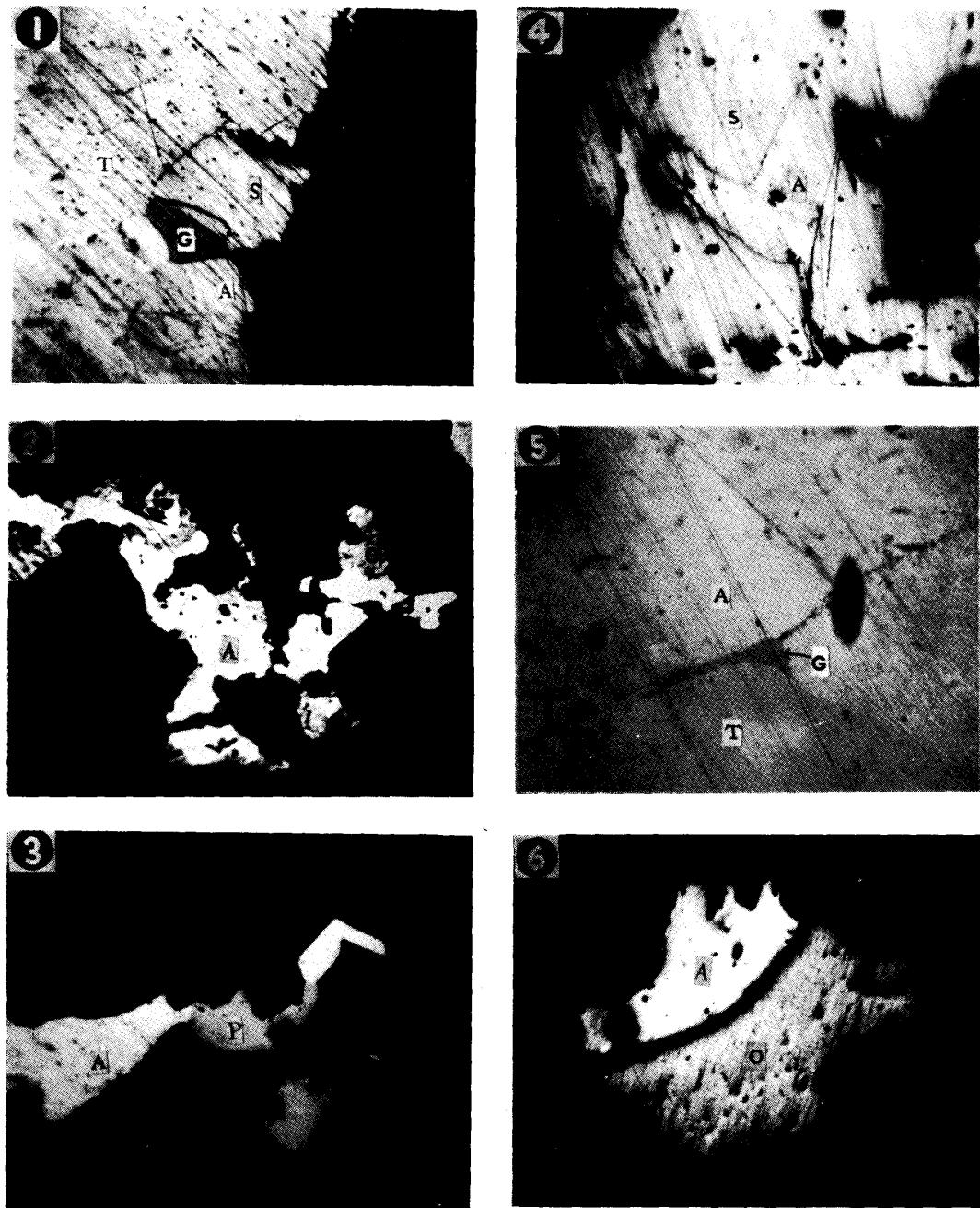


写真1 テルル礦物の顯微鏡寫真, $\times 140$

T : Tellurobismuthite	A : アルタイ礦
S : シルバニヤ礦	P : ペツツ礦
G : 含テルル方鉛礦	O : 自然金

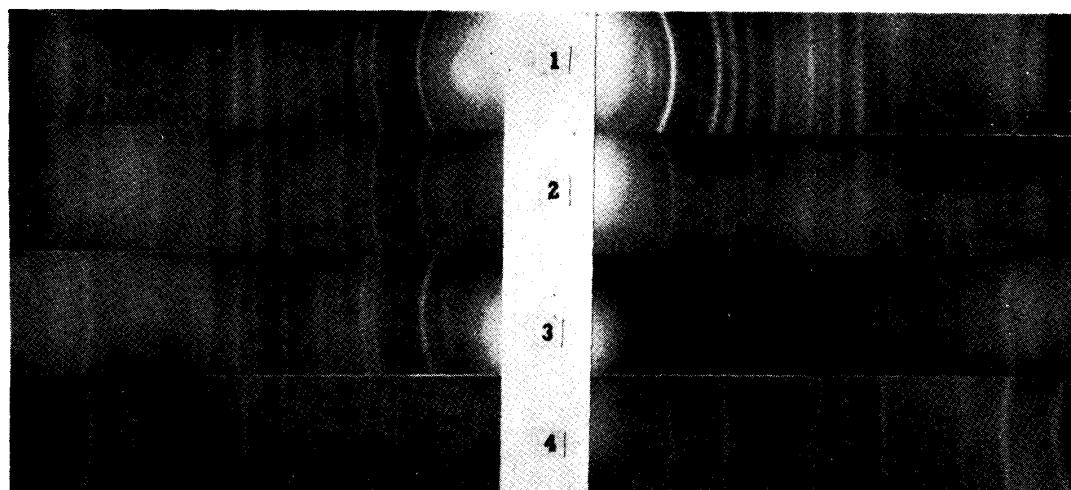


写真2 Tellurobismuthite とアルタイ礦のX線粉末写真

- 1 : 大谷鑛山産 tellurobismuthite
 - 2 : 諏訪鑛山産 tellurobismuthite
 - 3 : 諏訪鑛山産 tellurobismuthite とアルタイ鑛の混合鑛
 - 4 : Organ Mts. 産アルタイ鑛

第1表 Tellurobismuthite の X 線粉末回折線

Whitehorn, Colorado ¹⁹⁾		諺 訪 鑛 山		大 谷 鑛 山	
$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
		4.13	m	4.17	s
		3.80	v	3.82	vw
		3.50	w	3.50	w
3.20	10.0	3.16	vs	3.17	vs
		3.03	vw	3.01	vw
2.50	0.2	2.57	w	2.55	w
2.37	8.0	2.36	s	2.36	s
2.19	8.0	2.19	m	2.18	m
2.02	2.0	1.95	m	1.98	w(d)
1.81	4.0	1.81	s	1.81	m
1.70	1.0	1.70	w	1.69	w
1.61	4.0	1.60	m	1.61	m
1.56	0.2				
1.485	4.0	1.47	s	1.48	m
1.410	0.3	1.40	m	1.41	w
1.395	3.0	1.39	w	1.40	m
1.340	1.0	1.34	w	1.34	vw
1.298	2.0	1.28	m	1.29	m
1.265	0.5	1.27	w	1.27	w

第2表 Tellurobismuthite を主とする礦石の化學分析

第3表 テルル礫石の分光分析

	Wt. %	Atm. rat.	Bi_2Te_3	PbTe	PbS
Bi	35.95	502	502		
Te	43.70	1000	753	247	
Pb	19.76	279		247	24(8)
S	0.26	24			24
合計	99.67				

最も強く認められるもの	Pb, Bi, Te
強く認められるもの	Al, Ag, Si
相當強く認められるもの	Mg, Fe, Cu
稍強く認められるもの	Ca, Mn
弱く認められるもの	Au, Sn, Se
存在しないもの	Sb, Pt, Co, Ni, Os, Ir, Pd, Cd, Zn, Hg, As

b) アルタイ鑑

(i) 產狀及び共生關係

アルタイ鑛は tellurobismuthite と密に共生し、文象、擬共晶状、相互境界等の組織をなして

いる。(写真1-1) またしばしば含テルル方鉛鑑, ペツツ鑑, シルバニヤ鑑の微粒を包有している。(写真1-2) 多くの場合 0.1 mm 内外の大きさであるが時に 1 mm 以上に細長く伸長することがある。

(ii) 鏡下の性質

琢磨良好で、硬度は方鉛鑑より低く、tellurobismuthite に近いがやや低い。純白色であるが tellurobismuthite と接する場合や、青味を帶び、方鉛鑑の灰白色、tellurobismuthite の帶赤白色とよく對應し、三者の反射色による識別は容易である。

(iii) X線粉末寫眞

第2表に示された化學分析によつてこの試料には約 27 モル % のアルタイ鑑が含まれることが判明したので、このX線粉末寫眞を撮影した結果は写真2および第4表の如くであつて、明瞭にアルタイ鑑の廻折線の存在を認めることができた。

c) 含テルル方鉛鑑

アルタイ鑑および tellurobismuthite 中にしばしば 0.05~0.5 mm 大の含テルル方鉛鑑が含有されている。(写真1-1, 2, 5) 反射光は獨特な紫灰色をなし、前記2種のテルル鑑物および稀に接する方鉛鑑の何れよりも遙かに暗い。研磨面上には方鉛鑑に見られると同様な勞開線に配列する三角形の引搔像が稀に認められる。反射多色性はないが、微弱な異方性を示すものもある。HNO₃ で黒變、HCl, FeCl₃ で多少變彩し、KCN, KOH, HgCl₂ では犯されない。以上の性質は反射色が方鉛鑑と異なる以外は總て方鉛鑑に酷似している。方鉛鑑にテルルが含まれると反射色が紫黒色を帶びる²⁰⁾ことは既に知られたところで、本鑑床産のものよりもテルルの存在を定性的に検出し、このことを確めることが出来た。また他方アルタイ鑑と含テルル方鉛鑑の著明な產地である New Mexico, Organ Mts. の試料を櫻井欽一所藏のものについて検鏡する機會を得たが鏡下の性質および共生關係は諏訪鑑床のものと酷似している。

T : Tellurobismuthite の廻折線
A : アルタイ鑑の廻折線

d) シルバニヤ鑑

シルバニヤ鑑は通常 0.1~0.01 mm であるが稀に 0.3 mm 程度に達し、主として tellurobismuthite, アルタイ鑑中に包有されている。(写真1-3, 4) 琢磨良好で、反射能は高いが tellurobismuthite, アルタイ鑑よりやや低く、硬度は反つて兩者より高い。灰色を帶びたクリーム色を示し、黃銅鑑に類似するが反射色は遙かに淡く、かつ軟かいことで區別される。反射多色性、異方性共に強い。標準試薬では犯されないが HNO₃ には 1 分内外で特有の腐蝕像を示す。

e) ペツツ鑑

ペツツ鑑は稀にアルタイ鑑中に長柱状(幅 0.05 mm, 長さ 0.08 mm 程度)又は不規則粒状をなして産する。(写真1-3) 琢磨良好。硬さはアルタイ鑑とほぼ同じである。淡い紫灰色で、含テルル方鉛鑑に似ているが、これより遙かに淡色である。反射多色性は認め得ないが、微弱な異方性がある。微粒のため周囲の鑑物に妨げられて腐蝕試験は實施し得ない。

4. 鑑物の共生關係

上述の5種のテルル鑑物とその他の鑑石鑑物、脈石鑑物を含めた鑑石構成鑑物の晶出順序を肉

20) Uyttenbogaardt, W : Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals. (1951), 76.

眼および顯微鏡下の觀察に基いて推定すると第2圖の如くである。すなわち 0.5 cm 内外の石英集合體が部分的に 0.3~1 cm の方解石を伴つて最早期に晶出し、この場合一部の方解石が石英を交代し、方解石の晶出が石英より後期まで續いたことを示している。この晶出に續いて 0.01~0.005 cm 程度の細粒の石英と方解石の密雜體が 0.1~0.5 cm 大の綠簾石、綠泥石を伴つて前記早期晶出の大形石英、方解石を脈狀に交代し又は貫き、しかも綠泥石が最も遅れて晶出を完了したことが窺える。

黃鐵鑛と黃銅鑛は脈石の總てを貫いて晶出している。後者は前者の鑛粒間隙、割目を充填し、後者には閃亞鉛鑛、方鉛鑛の 0.01 mm 内外の粒子を包有している。

*Tellurobismuthite*のあるものは黃銅鑛の末期晶出物とほゞ同時に晶出したことを思わせる相互境界組織を示しているが大部分のものは黃銅鑛を脈狀に貫いている。又 *tellurobismuthite*はアルタイ鑛、含テルル方鉛鑛、シルバニヤ鑛、ペツツ鑛と密接に關係してこれらとほゞ同時の晶出物と推定されることは前述の通りである。

自然金は 0.5~2 mm 大で單獨或いは多少のテルル鑛物、黃銅鑛を伴なつて方解石の劈開及び石英、方解石の割口を満し、鑛化作用の最末期の晶出にかかるものと推定される。(寫真 1-6)

これまで述べた共生關係から明かな様に含テルル石英脈は石英、方解石が先ず晶出し、綠簾石、綠泥石の晶出がこれに續き、然る後に黃鐵鑛、黃銅鑛、閃亞鉛鑛、方鉛鑛が晶出し、その後にテルル鑛物が續き、最後に自然金が晶出したものである。かかる晶出順序は第3圖の如く中心部の黃鐵鑛から外部に向つて黃鐵鑛→黃銅鑛→テルル鑛物→自然金といふ肉眼的にしばしば認められる配列狀態からも支持されるであろう。

5. 總 括

(1) 諏訪鑛床は緑色片岩の片理面にはほゞ平行する層狀(含銅)硫化鐵鑛床であるが、この鑛體の殆んど全般に亘つて不規則な小脈状ないしレンズ状をなす石英を伴つてゐる。この石英脈は一般に無毛であるが時に硫化鑛物を含み、鑛化作用の末期を代表するものと考えられる。

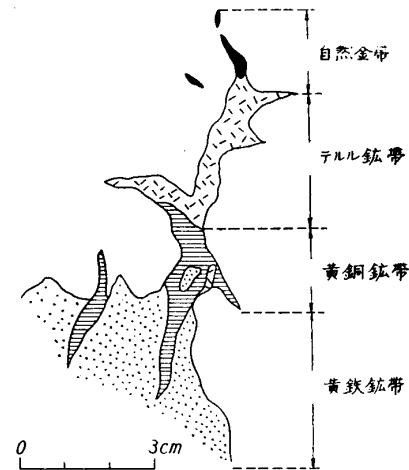
(2) 諏訪鑛床でテルル鑛物を産するものは第一前山鑛床 250 m 4番切羽の石英脈に限られる。この部分には肉眼的な自然金が含まれ、含金は他の部分より遙かに高い。

(3) 含テルル鑛物は *tellurobismuthite*、アルタイ鑛、含テルル方鉛鑛、シルバニヤ鑛、ペツツ鑛の 5 者である。前 2 者は X 線的に確められた。

(4) テルル鑛物を含む鑛石のテルル鑛物以外の構成鑛物は石英、方解石、綠簾石、綠泥石、黃鐵鑛、黃銅鑛、閃亞鉛鑛、方鉛鑛で、晶出順序は脈石→硫化鑛物→含テルル鑛物→自然金である。

	石英方解石期	綠簞石綠泥石期	硫化鑛期	テルル金期
石英	■	—	—	—
方解石	—	■	—	—
綠簞石	—	—	■	—
綠泥石	—	■	—	—
黃鐵鉱	—	—	■	—
黃銅鉱	—	—	—	■
閃亞鉛鉱	—	—	—	■
方鉛鉱	—	—	—	■
<i>Tellurobismuthite</i>	—	—	—	■
アルタイ鉱	—	—	—	■
シルバニヤ鉱	—	—	—	■
ペツツ鉱	—	—	—	■
含テルル方鉛鉱	—	—	—	■
自然金	—	—	—	■

第2圖 含テルル金鑛石の晶出順序



第3圖 含テルル鑛石の帶狀分布

本研究終了後本鑛山のテルル鑛物のうち *tellurobismuthite* は既に櫻井欽一博士によつて決定済であることを同博士の私信で知つた。こゝに敬意を表する。また同博士よりは比較試料を頂き、日立鑛山探査課、同電鍊課分析係よりは貴重な資料を提供して頂いた。選鑛製鍊研究所岡田廣吉、鈴木勝の兩理學士よりは實驗上で多大の援助を得た。以上の方々に厚く御禮申し上げる。