

氏名・(本籍)	か の しん べい 鹿 野 新 平
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 4 5 5 号
学位授与年月日	昭和50年2月26日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	東北大学工学部鉱山工学科卒業
学位論文題目	釜石鉱山におけるFe-S-O系鉱物の鉱化に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 竹内 常彦 教授 植田 良夫 教授 砂川 一郎 教授 青木 謙一郎 教授 南部 松夫

論 文 目 次

- 第I章 緒 論
- 第II章 地質および鉱床の概要
- 第III章 Fe-S-O 系鉱物の分布および共生
- 第IV章 Fe-S-O 系鉱物の生成にみられる順序性および累帯分布の成因
- 第V章 総 括

論文内容要旨

釜石鉱山は北上山地の中央東部にあたる岩手県釜石市にあり、その鉱床は中部石炭系長岩階の石灰岩を主とする累層およびこれに貫入した珩岩と、白亜紀侵入の蟹岳花崗閃緑岩との接触部付近に胚胎するわが国の代表的な高温交代銅鉄鉱床である。鉱床内には Fe-S-O 系鉱物が普遍的に分布することに着目し、その種類・組合わせ・空間的分布・鉱石組織等の調査・観察・解釈をおこない、それらの結果に本鉱床において従来測定されている鉱床生成温度・液体包有物中の塩濃度等の資料を加味して、鉱化溶液の硫黄濃度・酸化状態、鉱石化作用の変遷、鉱床の累帯分布の成因等について平衡論的な解明をおこなったものである。

第 I 章は緒論であり、釜石鉱山およびその周辺についての従来の地質学的研究の動向およびそれらの成果を概述し、鉱床成因論が地質学的条件に重点を置いたものであり、また物理化学的成因論もスカルン生成期までに限られていたことを指摘し、本研究成立の所以を述べた。

第 II 章の概要

本章は本論へ入るための準備として釜石鉱山付近の地質・地質構造・鉱床の概要を述べたものである。本研究では釜石鉱山地域の代表鉱床として新山鉱床を選び、研究をおこなったので以下に当鉱床の特性を概述する。

新山鉱床は東側の珩岩と西側の長岩石灰岩との接触部付近に胚胎し、石灰岩・珩岩および一部の粘板岩がスカルン化と鉱石化を受けている。鉱床は鉱石鉱物の量比によって磁硫鉄鉱を主とする鉄鉱帯、黄銅鉱および磁硫鉄鉱を主とする銅鉱帯に分帯される。鉄鉱帯は東の珩岩側のざくろ石スカルン中には垂直な板状鉱体として標高 800m から 300m 付近まで連続し、銅鉱帯の西側に位置して、石灰岩と緑色スカルン（輝石・角閃石）との境界形態に支配された不規則な板状で胚胎し、標高 500m から 300m の間に主として発達している。

第 III 章の概要

新山鉱床の 450 mL、400 mL および 350 mL の 3 水準坑道において、東側鉄鉱帯から西側銅鉱帯に至る間で、鉱石試料約 130 点を採取し、これらについて X 線回折、顕微鏡観察等により共生鉱物の同定・共生組織の解釈等をおこなった。

III-1 Fe-S-O 系鉱物の種類

Fe-O 系における磁鉄鉱、Fe-S 系における六方晶系および単斜晶系磁硫鉄鉱（以下六方型・単斜型という）と黄鉄鉱が支配的で、一部に例外的に赤鉄鉱が存在するが、Fe-S-O 系の三元系鉱物は認められない。Fe-S 系鉱物の種類別出現頻度（第 1 図(a)）では単斜型磁硫鉄鉱が圧倒的に多い。粉末 X 線回折による d_{102} 測定値から求めた六方型磁硫鉄鉱の組成は 47.3 ~ 47.7 atom. % Fe の範囲にあり、このうち 47.3 ~ 47.5 atom. % Fe では単斜型磁硫鉄鉱が共存する（第 2 図）。

III-2 鉱物組合せ

各試料片を構成する鉱石鉱物についてそれらの量比を問はず X 線回折あるいは顕微鏡観察から得られ

た鉱物組合せ（第1表）の主な特徴として、(1)磁鉄鉱と黄銅鉱は他のすべての鉱石鉱物（Cu-Fe-S-O系）と共存する、(2)黄鉄鉱と共存する磁硫鉄鉱は単斜型に限られる、(3)キューバ鉱と共存するFe-S系鉱物は47.5 atom. % Feよりも鉄に富む磁硫鉄鉱に、またFe-O系鉱物は磁鉄鉱に限られる。これらの組合せは何れも熱力学的に compatible なものと考えられる。

III-3 Fe-S-O系鉱物の分布

磁鉄鉱は鉄鉱帯からの試料のみではなく、銅鉱帯試料中にも僅かながら認められるのが普通である。したがってFe-S-O系鉱物分布の質的な特性はFe-S系鉱物の種類によって表はされる（第1図(b), (c), (d)）。(1)鉄鉱帯では磁鉄鉱が磁硫鉄鉱より遙かに多いが、銅鉱帯では逆に磁硫鉄鉱が多い、(2)鉄鉱帯の磁硫鉄鉱の殆んどすべては単斜型であるのに対し、銅鉱帯においては種々組成の六方型と単斜型磁硫鉄鉱が賦存し多様性に富んでいる、(3)鉄鉱帯におけるFe-S-O系鉱物の空間的分布はほぼ一様とみられのに対し、銅鉱帯では鉱体中心部に鉄に富む磁硫鉄が集中し、中心部から鉱体下方あるいは側方に向かって磁硫鉄組成はFe欠如量が増大する傾向を示す。(4)Fe-S-O系鉱物と共存する脈石鉱物は鉄鉱帯におけるざくろ石、銅鉱帯における角閃石／輝石が特徴的であるが、角閃石は鉄鉱帯にも伴われ、また石英・方解石は両帯に共通する。

III-4 Fe-S-O系鉱物生成順序と鉱石化過程

Fe-S-O系鉱物を中心とする共生組織の観察から次の諸項が要約される。(1)Fe-S-O系鉱物の生成順序は原則的に磁鉄鉱→六方型磁硫鉄鉱→単斜型磁硫鉄鉱→黄鉄鉱と考えられる。磁鉄鉱は磁硫鉄鉱中にペリテクティックに残存し、かつ両者は何れも既存スカルン鉱物を交代して生成したものである。他方、黄鉄鉱はスカルン鉱物を直接的に交代するよりは磁硫鉄鉱を選択的・優先的に交代し、既存の磁硫鉄鉱・黄銅鉱はそれを免れる傾向が認められる。(2)黄銅鉱・キューバ鉱の生成は磁鉄鉱生成期以後である。銅鉱物と磁硫鉄鉱とは相互境界組織を示すものもあるが、仔細に観察すると黄銅鉱は脈状に磁硫鉄鉱を交代し、あるいは前者中に後者がペリテクティックに残存することから、銅鉱物の生成は磁硫鉄鉱生成期以後におこなわれたと推定される。磁硫鉄鉱-黄銅鉱共生体の黄鉄鉱化は磁硫鉄鉱に対して選択的におこなわれ、黄鉄鉱生成期には黄銅鉱生成は終息していた。(3)鉄鉱帯・銅鉱帯の何れにおいても、黄鉄鉱を除く鉱石鉱物はざくろ石・輝石の既存スカルン鉱物を交代するが、その際、角閃石・石英・方解石の生成が前後してみられる。したがって初期スカルン生成期以後の鉱石化段階はスカルンの加水再生期と重なりあうものとして位置付けられる。

III-5 鉱床累帯とFe-S-O系鉱物生成順序との関係

鉄鉱帯と銅鉱帯におけるFe-S-O系鉱物の生成順序はどちらも共通の規則性を示すことから、鉄鉱帯は銅鉱帯よりも早期生成になるものと解釈することもできる。しかしながら既存スカルン鉱物の性質のちがいが、Fe-S-O系鉱物の生成展開の速度に影響をおよぼしたことも予想される。

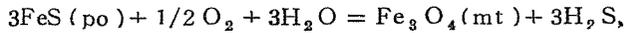
第IV章の概要

Fe-S-O系鉱物にみられる生成順序および鉄鉱帯-銅鉱帯の累帯分布は、鉱石化過程における物理化学的条件が時間的・空間的に変化したことを示している。これらの条件変化の原因について

平衡論的な解明を試みた。計算に必要な熱力学データは Helgeson (1969) その他により、また必要に応じては図上外挿によって求めた。なお酸性鉱化溶液を仮定し、塩濃度は円城寺 (1972) の測定結果を引用し、2.0 molal NaCl とした。鉱化溶液は NaCl を支持電解質とするものである。

IV-1 鉱化溶液の性質

上野 (1965) その他による鉱床生成温度の測定結果と鉱物共生組織の解釈とから、350°C で磁鉄鉱から磁硫鉄鉱への生成移行期にあると仮定すると、鉱化溶液中の優勢溶存硫黄種は H₂S である。六方型磁硫鉄鉱と磁鉄鉱の平衡関係：

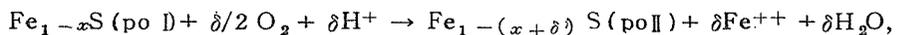


$$K = a^3_{\text{H}_2\text{S}} / [(a^{\text{po}}_{\text{FeS}})^3 f_{\text{O}_2}^{1/2}],$$

を用いて 350°C における鉱化溶液の硫黄濃度 ($m_{t.S}$) および酸素フュガシティ (f_{O_2}) を求めた。こゝに K は平衡定数、 $a_{\text{H}_2\text{S}}$ は溶液相の H₂S 活量、 $a^{\text{po}}_{\text{FeS}}$ は磁硫鉄鉱の FeS 活量である。350°C でもっとも Fe に欠如する 47.2 atom. %Fe の磁硫鉄鉱が磁鉄鉱と共存する場合は $\log m_{t.S} = -2.35$, $\log f_{\text{O}_2} = -29.76 \sim -31.42$ (磁硫鉄鉱の組成に応じて) である。47.8 atom. %Fe の場合は $\log m_{t.S} = -2.49$, $\log f_{\text{O}_2} = -31.14$ となる。溶液の酸化状態を溶存硫黄種の酸化数の異なるものの間の存在比で示すと pH = 5 で、 $\log m_{t.\text{SO}_4^{2-}} / m_{t.\text{S}^{2-}} = -1.99 \sim -5.31$ である。溶存鉄濃度も pH の関数で、 $\log m_{t.S} = -2.35$ の場合 $\log m_{t.\text{Fe}} + 2\text{pH} = 5.08 \sim 5.16$ で酸化状態に対する依存性は小さい。

IV-2 Fe-S-O 系鉱物の生成順序

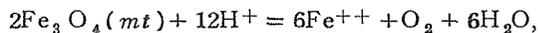
Fe-S-O 系鉱物の安定関係は f_{O_2} , $m_{t.S}$, および温度に依存するが、新山鉱床における本系鉱物の生成順序は、 f_{O_2} 低下のみによっては説明できず、また 300°C 以下で安定な単斜型磁硫鉄鉱の存在は温度低下があったことを示唆する。そこで (1) $m_{t.S} = \text{一定}$, $m_{t.\text{SO}_4^{2-}} / m_{t.\text{S}^{2-}} = \text{一定}$ (各 pH に応じて) の鉱化溶液中での Fe-S-O 系鉱物安定関係の温度依存性を検討した。その結果 (第 3 図), $m_{t.\text{SO}_4^{2-}} / m_{t.\text{S}^{2-}}$ が一定範囲の鉱化溶液中では高温から低温に向つて安定鉱物は磁鉄鉱→鉄に富む磁硫鉄鉱→鉄に欠如する磁硫鉄鉱→黄鉄鉱と変化することが明らかにされた。したがって、(2) 新山鉱床の鉱石化作用は $m_{t.S} = \text{一定}$, $m_{t.\text{SO}_4^{2-}} / m_{t.\text{S}^{2-}} = \text{一定}$ 範囲の鉱化溶液により、順次温度の低下する環境下でおこなわれた、と説明することができる。(3) 300°C では安定鉱物は黄鉄鉱となり、磁先に高温で生成していた磁鉄鉱あるいは磁硫鉄鉱は不安定化して黄鉄鉱化を受けるが、その際磁硫鉄鉱は (第 4 図),



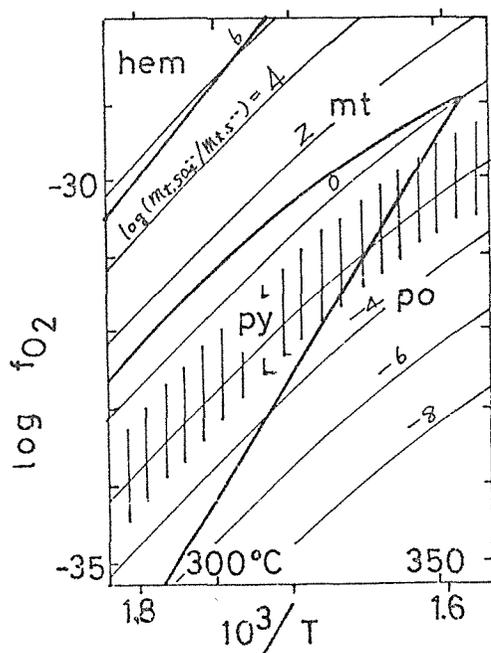
に従って S-rich となっていく、その限界値に達した後黄鉄鉱化する。単斜型磁硫鉄鉱の生成は、かゝる硫黄富化現象が 300°C 以下でおこなわれる場合にみられると考えられる。

IV-3 鉱石累帯の形成

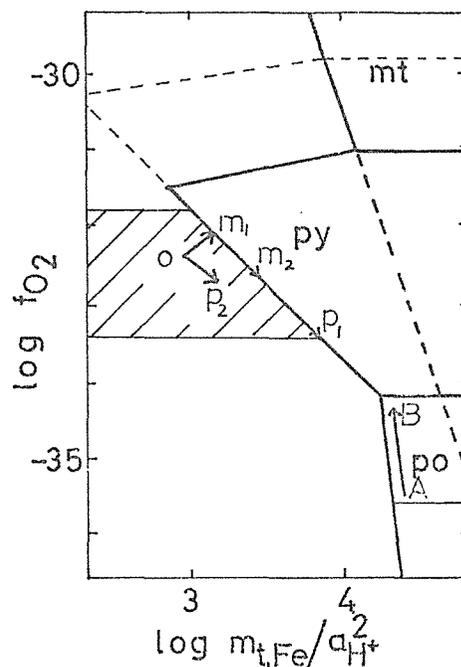
(1) Fe-S-O 系鉱物累帯の生成は温度が一つの原因であるが、さらに既存のスカン鉱物のちがいが影響する。磁鉄鉱生成の際、それと溶液との平衡を仮定すると、鉱化溶液の pH, $m_{t.\text{Fe}}$ (全溶存鉄濃度), f_{O_2} は



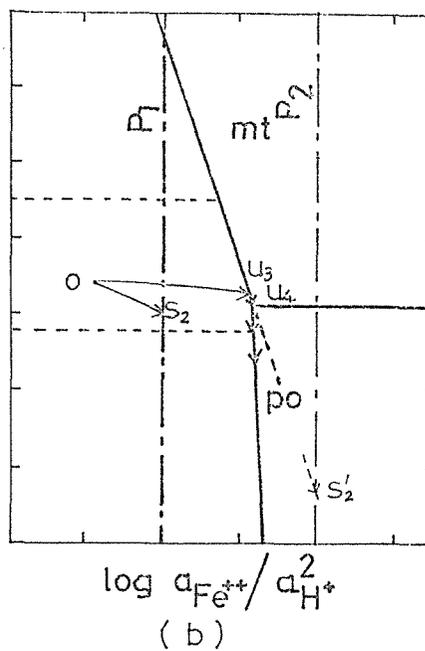
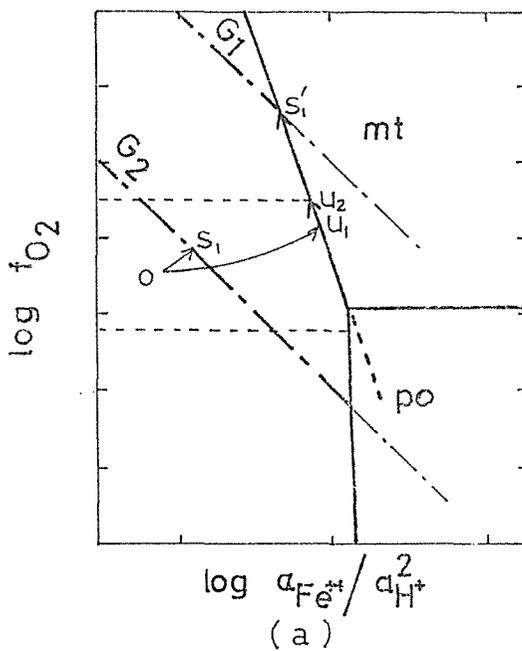
$$K = [a^6_{\text{Fe}^{++}} f_{\text{O}_2}] / a^{12}_{\text{H}^+},$$



第3図. $m_t \cdot \text{NaCl} = 2.0, \log m_{t.s} = -2.35, \text{pH} = 6$ の熱水溶液中における Fe-S-O 系鉱物安定関係の温度依存性.



第4図. $m_t \cdot \text{NaCl} = 2.0, \log m_{t.s} = -2.35, \text{pH} < 6$ の熱水溶液中における Fe-S-O 系鉱物の安定関係.



第5図. グランダイトざくろ石(a)および Ca-輝石(b)と反応する鉱化溶液の反応経路.

に従って変化するが、交代されるスカルンがざくろ石の場合は f_{O_2} は上昇し、Ca-輝石では減少するので(第5図)、それが磁鉄鉱→磁硫鉄鉱の生成移行期であればざくろ石帯ではこの生成移行が妨げられ、輝石帯では助長させたと考えられる。(2) $m_{t.Cu}$ (全溶存銅濃度) = 一定の鉱化溶液から磁鉄鉱および磁硫鉄鉱にひきつづいて黄銅鉱が生成されるためには $m_{t.Fe}$ の減少および pH の増大を必要とするが、緑色スカルン-石灰岩帯ではこの傾向が助長されて銅鉱帯が生成された。他方 Cu-Fe-S 系三元系鉱物は Fe-S-O 系鉱物に比してその溶解度の温度依存性が大きく、温度低下は黄銅鉱生成を容易ならしめることが明らかで、新山鉱床累帯の形成には温度の影響も十分に考えられる。なお黄鉄鉱生成期には銅鉱物の生成は終息していたとみなされることから、鉱化溶液は鉱石化末期にはその $m_{t.Cu}$ を低下させていたことが示唆される。

第V章は総括である。

論文審査の結果の要旨

釜石鉱山新山鉱床における鉄-硫黄-酸素系鉱物の生成順序、共生関係、累帯分布を明らかにし、これらは鉱化作用過程における物理化学的条件が時間的に変化し、また累帯分布は鉱床生成の場によって物理化学的条件変化に差異を生じたことによるとの観点から、これら諸条件の時間的変遷および空間的差異の出現原因について平衡論的解析を行った研究である。

すなわち、まづ酸性鉱化溶液を仮定し、従来の鉱床生成温度および流体包有物中の塩濃度測定結果を加味して、350℃における鉱化溶液の溶存硫黄濃度および酸化状態を、磁鉄鉱と共存する磁硫鉄鉱組成を用いて推定し、スカルン鉱床生成鉱化溶液の性格を明かにした。つぎに、鉱床内に観察される磁鉄鉱→磁硫鉄鉱→黄鉄鉱という生成順序は、溶存硫黄濃度および全 SO_4^{2-} 濃度と全 S^{2-} 濃度との比がほぼ一定の鉱化溶液により、温度が漸次低下する条件下の鉱化作用として説明している。また、ざくろ石-磁鉄鉱帯および緑色スカルン-磁硫鉄鉱帯というスカルンと鉱石の帯状分布は、鉱石生成期の温度差によるのみではなく、磁鉄鉱生成に際しての鉱化溶液の反応経路が、ざくろ石と輝石とでは異なり、前者では酸化状態が向上して磁硫鉄鉱生成を容易にするという、既存スカルンの化学的性質のちがいに由来することの明かになっている。

これらの結果は鉱床の成因を考察する上に多くの根拠を示したもので、鉱床学に新知見を興えたものである。よって審査員等は本論文を合格と判定する。