

山形県大張鉱床産銅鉛石から発見されたベテフチン鉛とその意義

五十公野裕也¹・村尾 智²・中島和夫¹

1 山形大学大学院理工学研究科 〒990-8560 山形市小白川 1-4-12 e-mail: izumino@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

2 産業技術総合研究所地質調査総合センター 〒305-8567 つくば市東 1-1-1 第7 事業所

Betekhtinite found in a copper-ore specimen from the Obari mine, Yamagata Prefecture, Japan

Yuya IZUMINO¹, Satoshi MURAO² and Kazuo NAKASHIMA¹

1 Department of Earth and Environmental Sciences Yamagata University. Kojirakawa1-4-12, Yamagata 990-8560, Japan E-mail: nakashi@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

2 Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8567, Japan

Abstract

Betekhtinite, a Pb-bearing Cu sulfide mineral has been discovered in a specimen of massive chalcocite ores of the Obari mine, Yamagata Prefecture, Japan. Under the microscope, this mineral occurs as irregular crystals within chalcocite, associated with wittichenite, bornite and galena. The empirical formula of betekhtinite obtained by EPMA is $(\text{Cu}_{0.66}\text{Fe}_{0.41})_{\Sigma 10.05}\text{Pb}_{0.82}\text{S}_{6.12}$ (based on total atoms = 17) and is similar to the ideal formula and compositions from other localities. The mineral contains Pb 17 wt.%, and its Pb content is confirmed by X-ray intensity maps. Pb pollution is not generally associated with chalcocite-rich Cu deposits, however Pb might be leached out by weathering of waste which contains betekhtinite. The presence of betekhtinite-bearing chalcocite massive ores implies the possible release of lead and pollution in copper mining areas.

Keyword: betekhtinite, galena, copper ore, Pb pollution, Obari mine

はじめに

山形県鶴岡市に位置する大張鉱床産の塊状の輝銅鉛からなる鉛石を研究した結果、ベテフチン鉛を見出した。ベテフチン鉛はドイツの Mansfield から初めて記載された鉛物であり (Schuller and Wohlman, 1955), その後は世界各地からの産出報告がある。輝銅鉛や斑銅鉛などを含む銅品位の高い鉛石に産出することが報告されている。国内では、Zn-Pb を主体とする黒鉛鉱床から発見されており、秋田県古遠部鉛山 (Matsukuma, 1971) および山形県の吉野鉛山日坂鉛体 (Imai et al., 1972) からの産出が報告されている。理想の化学式は $(\text{Cu}, \text{Fe})_{10}\text{PbS}_6$, つまり銅を主成分とする硫化鉛物であるが、鉛および少量の鉄が含まれ、特に鉛は通常で約 17 wt.% 含まれている。

地質および鉱床概要

大張鉱床周辺の地質 (資源エネルギー庁, 1982) は、基盤岩として白亜系の田川酸性岩類、白亜系～古第三系の早田花崗閃緑岩からなる。新第三系の大泉層がこれらの基盤岩類を不整合に覆っている。田川酸性岩類は、花崗閃緑斑岩と溶結凝灰岩からなり、一部は早田花崗閃緑岩の貫入を受けており、熱変成を被っている。早田花崗閃緑岩は磁鉄鉛系花崗岩に属し、Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Bi, Mo 鉛床が胚胎している。大張鉱床も早田花崗閃緑岩体に胚胎する (島津ほか, 1961)。大泉層は新第三系中新統の火山岩・火砕岩からなり、研究地域周辺に広く分布している。

大張鉱床は鉛染～鉛脈型の金-銅-ビスマス鉛床である (渡辺, 1937)。鉛体そのものが熱水によりカリウム変質を受けており、カリ長石、白雲母、石英が脈石鉛物として特徴的に産出する (高岡, 1969)。主要な鉛物鉛物は、黄銅鉛、斑銅鉛、安四面銅鉛など銅鉛物に加えて、ウィチヘン鉛などのビスマス系鉛物である。さらに少量の閃亜鉛鉛、方鉛鉛、黄鉄鉛、硫砒鉄鉛、エレクトラムが伴われる (Izumino et al., 2014)。

本鉛床には、特に銅の粗鉛品位が 10~15% と著しく高い富鉛体の存在が報告されている (島津ほか, 1961)。この富鉛体から得られた鉛石は、肉眼的には輝銅鉛のみから成る塊 (Fig. 1) に見えるため、含有される可能性がある他の鉛



Fig. 1 Massive chalcocite ores from the Obari mine.

物について全く報告が行われていない。中～低品位銅鉱石中には、顕微鏡レベルで方鉛鉱や含鉛-蒼鉛鉱物が少量存在する (Izumino *et al.*, 2014)。

ベテフチン鉱の産状

本研究で用いた塊状の輝銅鉱からなる鉱石は、大張鉱床の富銅鉱体から採取したもので、肉眼的には輝銅鉱の塊である。しかし、顕微鏡下で詳細に観察したところ、塊状の輝銅鉱中に少量の斑銅鉱、方鉛鉱、ベテフチン鉱、ウィチヘン鉱、エンプレクト鉱、安四面銅鉱、黄鉄鉱など、様々な微細な硫化鉱物が含まれることが判明した。

顕微鏡下において、ベテフチン鉱は褐色を呈する200~500 μ mの不定形を示す結晶として輝銅鉱中に産出しており、方鉛鉱や斑銅鉱としばしば共生している (Fig. 2)。特に方鉛鉱はベテフチン鉱の結晶を貫いたり、またそのリムに生成しているため (Fig.2)、ベテフチン鉱よりも後に晶出したことを示している。

輝銅鉱-ベテフチン鉱-方鉛鉱の組み合わせに対し、EPMAを用いて元素マッピング (Cu, Fe, Pb, S) を行ったところ、Cu, Fe, Pb濃度の違いから、3者ともに区別される (Fig.3)。特にベテフチン鉱はCu濃度が比較的高く、同時にPbを含む特徴を示すことから、元素マッピングからも識別される。

ベテフチン鉱の化学組成

ベテフチン鉱を含む試料にカーボン蒸着を行った後、山形大学理学部設置のEPMA (日本電子製 JXA8600S/M) で化学分析を行った。分析条件は、加速電圧: 20kV, 試料電

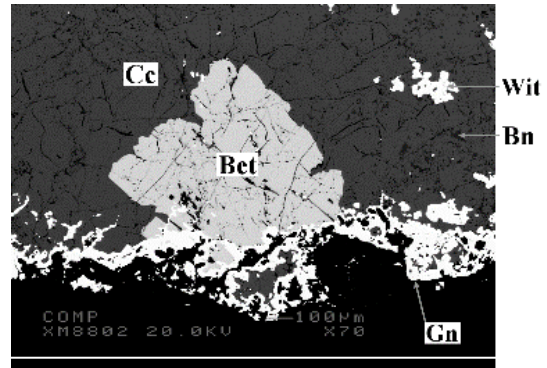


Fig. 2 BSE image of the mode of occurrences of betekhtinite and other ore minerals in massive chalcocite ores from the Obari mine.

Abbreviations: **Bet** betekhtinite, **Bn** bornite, **Cc** chalcocite, **Gn** galena, **Wit** wittichenite.

流: 2.0 \times 10-8A, ビーム径: 3 μ m, 取り出し角 40 度, 補正プログラムは ZAF 法である。標準試料は Cu K α (CuFeS₂), Fe K α (CuFeS₂), Mn K α (MnO), Sn L α (Sn), Sb L α (Sb₂S₃), Zn K α (ZnS), Pb M α (PbS), Bi L α (Bi), S K α (CuFeS₂) である。

EPMA から得られたベテフチン鉱の分析値を Table 1 に示す。分析値から計算された平均的なベテフチン鉱の構造式は (Cu_{9.66}Fe_{0.41}) Σ 10.05Pb_{0.82}S_{6.12} であり、理想式 ((Cu, Fe)₁₀PbS₆) に近い組成を示していた。Cu が 61.9 wt.% 含まれるのに対し、Pb が 17.1 wt.% 含まれる (Table 1)。この鉛の含有量は今までに報告された値とほぼ一致している (例えば, Imai *et al.*, 1972)。試料が微細なため、X線回折法によるベテフチン鉱の同定は不可能であった。

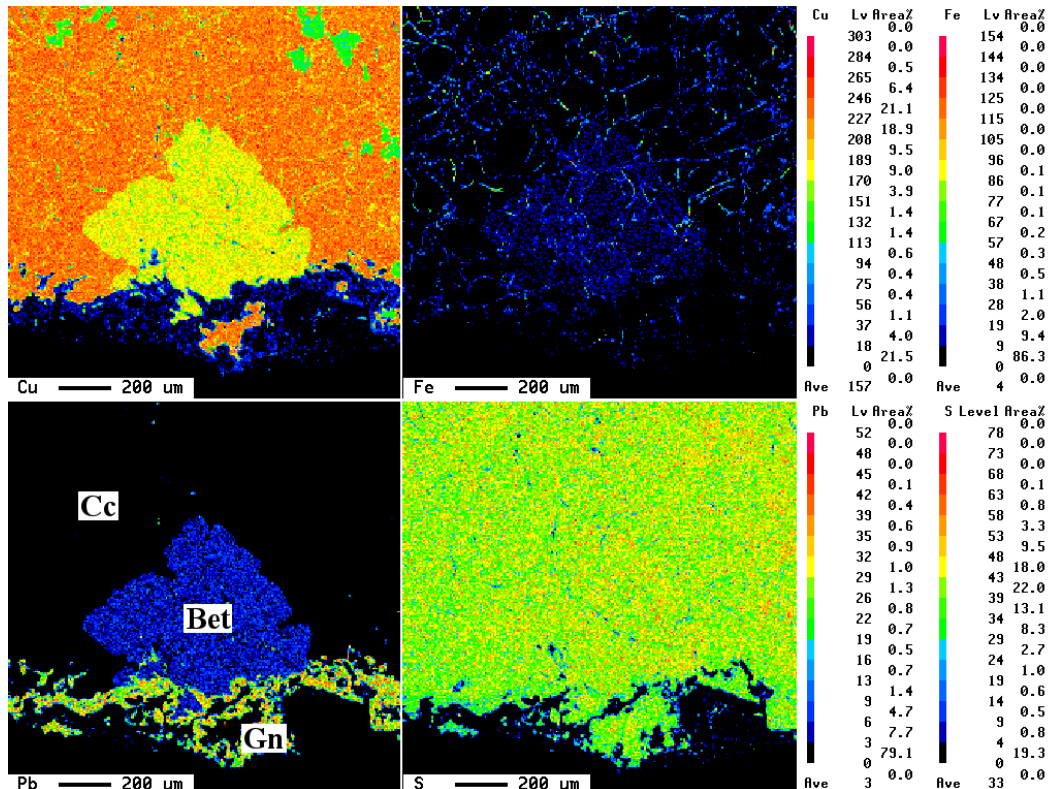


Fig. 3 X-ray intensity maps of (CuK α , FeK α , PbM α and SL α) of the intergrowths of betekhtinite, chalcocite and galena.

Table 1 Chemical compositions of betechtinite in massive chalcocite ores from the Obari mine

Analysis point	1	2	3	4	5	6	Ava (N=6)
Wt.(%)							
Cu	61.87	61.73	61.85	62.11	62.01	61.79	61.89
Fe	2.22	2.31	2.26	2.42	2.24	2.31	2.30
Mn	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01
Sn	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.03	0.01
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01
Pb	17.32	17.43	17.36	16.74	17.01	16.46	17.05
S	19.71	19.79	19.77	19.86	19.63	19.86	19.77
Total	101.14	101.29	101.26	101.17	100.91	100.48	101.04
Atom.(%)							
Cu	56.87	56.65	56.77	56.78	57.05	56.75	56.81
Fe	2.32	2.41	2.36	2.52	2.35	2.42	2.40
Mn	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01
Sn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
Pb	4.88	4.91	4.89	4.69	4.80	4.64	4.80
S	35.91	36.01	35.97	35.99	35.80	36.16	35.97
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Empirical formula (Total atom = 17)							
Cu	9.67	9.63	9.65	9.65	9.70	9.65	9.66
Fe	0.39	0.41	0.40	0.43	0.40	0.41	0.41
Pb	0.83	0.83	0.83	0.80	0.82	0.79	0.82
S	6.11	6.12	6.12	6.12	6.09	6.15	6.12

おわりに

本研究により、大張鉱床産の塊状の輝銅鉱からなる鉱石には、顕微鏡サイズのベテフチン鉱が含まれることが明らかになった。また同様にベテフチン鉱が輝銅鉱や斑銅鉱を主体とする銅鉱石中に産出することが、オーストラリアのMt.Lyell 鉱床 (Markham and Ottemann, 1968) などの多くの鉱床から報告されている。このことからベテフチン鉱は輝銅鉱に密接に伴われやすいことを示している。そのため、輝銅鉱を主体とする銅鉱石中には、ベテフチン鉱が存在する可能性が予想される。採掘や選鉱の過程でベテフチン鉱がズリや尾鉱として廃棄された場合、風化によりベテフチン鉱が金属イオンおよび硫酸イオンに分解されると、環境中に鉛イオンが放出する可能性が高いことを示している。したがって、現場において輝銅鉱を主体とする鉱石が観察された場合、顕微鏡観察やEPMAによる化学分析がベテフチン鉱の同定に極めて有効であると考えられる。さらにベテフチン鉱を同定した上で、鉛汚染のリスクを評価する必要がある。

謝辞: 大張鉱山の元従業員である五十嵐純一氏には、本研究の意義に賛同いただき、貴重な高品位試料を寄贈いただいた。山形大学理学部のR.W.Jordan教授には英文要旨を添削して頂いた。以上の方々に厚く御礼申し上げます。

引用文献

Imai, N., Watanebe, N. and Yamada, S., 1972, X-ray study of micro-volume minerals in "kuroko" (black ore) with micro

debye-scherrer camera -(2) betechtinite from the Yoshino mine, Yamagata Prefecture, Japan-. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic geology*, vol.67, 275-282.

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*, vol.109, 177-190.

Markham, N. L. and Ottemann, J., 1968, Betechtinite from Mt. Lyell, Tasmania. *Mineralium Deposita*, vol.3, 171-173.

Matsukuma, T., 1971, Betechtinite from the kuroko deposits of the Furutobe mine, Akita Prefecture, Japan. *Mineral society of Japan, Special Paper*, vol.1, 191-195.

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). 通商産業省資源エネルギー庁, 164p.

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. 日本におけるウランの産状 その1, 地質調査所報告, 190号, 173-183.

Schuller, A. and Wohlmann, E., 1955, Betechtinit, ein neues Blei-Kupfer-Sulfid aus den Mansfelder Rucken. *Geologie*, vol.4, 535-555.

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, 秋田大学鉱物趣味の会, 2巻, 5-14.

渡辺万次郎, 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就て (1). 岩石鉱物鉱床学, 18巻, 211-222.