

資料・解説

日本のビスマス資源と世界の重要な供給源について

石原 舜三*

On bismuth resources of Japan and world.

By Shunso ISHIHARA*

Abstract: Bismuth can be supplied from two sources: primary Bi-bearing minerals concentrated in Sn-W polymetallic ore deposits, and by-product bismuth from sulfide concentrates from various ore deposits. The first example is best shown by the Shizhuyuan skarn-greisen-type Sn-W polymetallic deposits in southern China, and is still a major source for bismuth. This type of ore deposits occurs in carbonate rocks intruded by an ilmenite-series fractionated granite in a continental margin setting. New discovery of this type in a blind status, as exemplified at Nui Phao, northern Vietnam, is urgently needed, because the remaining ore reserves are only for 18 years.

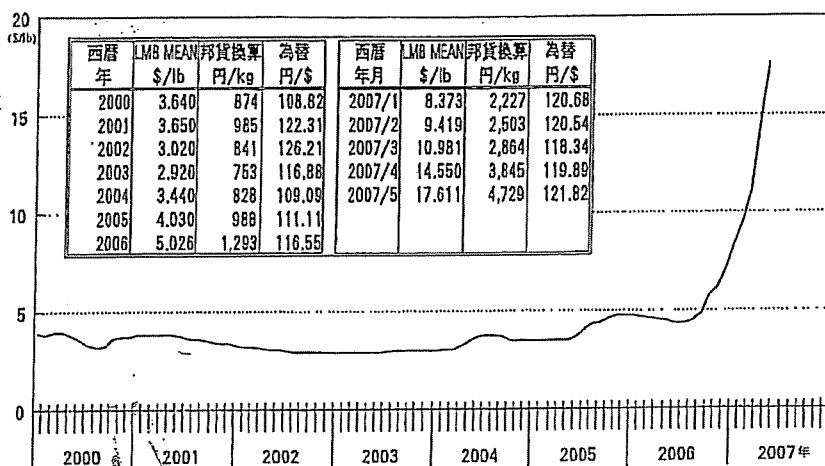
1. まえがき

ビスマスは年間1,300トン程度消費される金属鉱物資源であるが、金属材料への添加材から医薬用まで幅広い分野で近代産業界に不可欠のメタルである。その価格は2004年から上昇基調に転じ、かつての\$3-4/ポンドであったものが、昨秋には\$18/ポンドに達している(第1図)。需要増の原因は主として環境への配慮にあるが、資源が特定の国に偏在することもその一因であろう。我が国では今世紀の初めから塗料に使われる鉛の代替としてビス

マスを用い環境対策で先進性を示している。また、北米・欧州では工業用ハンダに鉛でなくビスマスを用いる協定がなされ、ビスマスの需要増をもたらした(USGS, 2005)。

我が国で現在ビスマスの使用量が最も多いものは、可鍛鋳鉄、アルミ・銅合金などに混合される冶金添加剤である(第1表)。金属材料への添加は、快削性付与のため(銅合金・アルミ合金など)、低融点化のため(鉛フリーハンダ・自動消火器・ヒューズ用)などである。次いで自動車・家庭用のバリウムフェライト磁石・触媒用などである。特殊なものとして医薬品化合物(整腸剤)にも用いられる。近い将来にブレークの可能性がある用途として、高温超電導線として期待されているBi系酸化物高温超電導体の主成分、Bi-Te熱電変換材料などが考えられている。また、現在検討中の用途として、誘電材料、鉛重金属冷却高速炉などがある(中村, 2007)。

2005年の使用量は1,326トン、そのうちの911トンが金属塊・金属屑・製品として輸入された。輸入精鉱から国内精錬所で回収された生産量は455トン、自給率は34.3%であった。輸入先としては中国が大きく、ついでペルー・ベルギー



2008年2月8日受付, 同年2月12日受理

* 産業技術総合研究所 (AIST, Central 7, Higashi 1-1-1, Tsukuba 305-8567, Japan)

Keywords: Bismuth, resource, concentrates, Sn-W polymetallic, skarn type, Shizhuyuan

第1表 ビスマスの国内需給と輸入通関推移(山中, 2007).

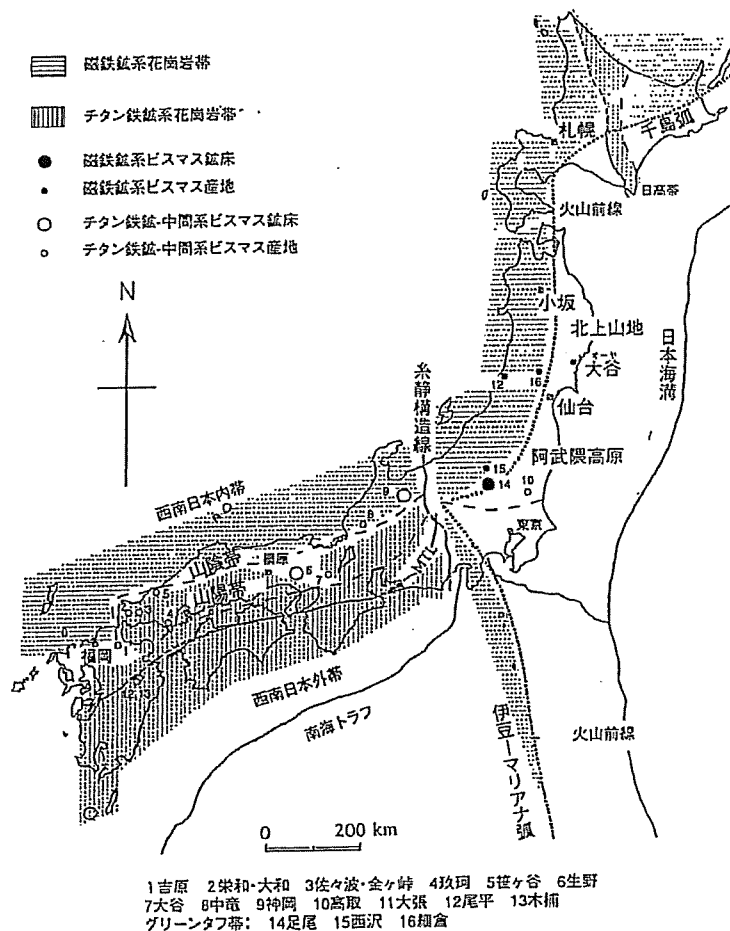
西暦年	2002	2003	2004	2005	2006
期初在庫	181トン	80トン	89トン	61トン	38トン
生産量	478	495	498	456	417
輸入量	474	780	935	911	1,065
総供給量	1,133	1,355	1,522	1,428	1,520
フェアライト	150	139	136	109	73
冶金添加剤	89	87	175	122	121
低融点合金	21	24	42	38	38
触媒	63	40	35	22	11
医薬品	6	8	5	7	8
その他	250	190	178	182	174
内需(見掛値)	470	776	890	910	1,066
内需合計	1,049	1,264	1,461	1,390	1,491
輸出	4	0	0	0	0
総消費量	1,053	1,264	1,461	1,390	1,491

い。また日本が得意とするリサイクルもビスマスの用途が主に添加剤であることから進展しておらず、はんだ・銅合金と含むスクラップなどから僅かに(10%以下)回収されているに過ぎない。したがって一次供給源の確保が必要であるが、その地質と鉱床的な論評は日本鉱産誌(石橋, 1955)以降なされていない。そこで最近の研究に基づき、ビスマスの自然界における産状や資源問題について解説を試みる。今後の資源探査の糧となれば幸いである。

2. 日本のビスマス含有鉱床

日本のビスマス鉱業には、2つの供給ルーツがあった。一つはビスマス鉱石からの生産であり、他の一つは精錬における鉛・銅精鉱からの回収である。ビスマス鉱物は一般に希産であるから、後者が過去から現在にかけてビスマス生産の主流であるが、後述するように中国の柿竹園、ベトナムのNui PhaoなどではBi品位も高く鉱量も大きく、ビスマス単味でも稼行可能である。石橋(1955)は日本のビスマス鉱床を鉱脈型とスカム型に分け、それぞれをその随伴主成分元素から次の9タイプ、すなわち Sn-W-Cu, W-Mo-Cu, Sn-W-Au, 電気石-Cu, Au-Cu, FeS₂-Cu, Pb-Zn, Au-Te, S-Sbに細かく分類した。

Sn-W-CuタイプとW-Mo-Cuタイプは山陽帯や西南日本外帯に分布するチタン鉄鉱系花崗岩類に関係する中-小規模の鉱脈(高取・大谷・尾平)やスカム鉱床(玖珂・大和・笹ヶ谷・吉原・木浦)などである。Sn-W-Auタイプはいわゆるゼノサーマル型鉱脈で生野・明延鉱山、栃木県の西沢金山が例示されている。電気石-Cuタイプは山口県西部の鳳閣山地域の小規模鉱脈群、Au-Cuタイプは山形県の大張鉱床で代表されるが、大規模な鉱床はない。FeS₂-Cuタイプは檜原・小坂などの塊状硫化物鉱床、Pb-Znタイプは神岡・中竜などのスカム鉱床、Au-Teタイプは宮城県の大谷金山の鉱脈、S-Sbタイプは第四紀の硫黄鉱床の一部に産出する。この分類では大規模な足尾鉱床を入れるところがない。筆者はビスマスを含有する日本の鉱床を、花崗岩系列に基づき第2図のように大きく2分する。



第2図 日本のビスマス含有鉱床の分布。

などである。

ビスマスは現在、銅精錬や鉛精錬の副産物として回収されているが、鉛地金の原料が鉛鉱石から廃棄バッテリーに切り替わっている現状では、副産物としてのビスマス回収の恩恵は得られず、国内生産の増加は期待出来な

ス含有する日本の鉱床を、花崗岩系列に基づき第2図のように大きく2分する。

日本の鉱床でビスマス鉱石として産出記録があるものは、生野鉱山と山口県の鳳閣山地域の中小鉱山である。生野鉱山では1921-1931年間に36.7トン(2.01-10.1% Bi),

後者では佐々波鉱床から、1918-1921年に含ビスマス銅鉱石として1709.6トン(5% Cu, 4g/t Ag), 1924-1929年にはビスマス精鉱として207.9トン、ビスマス銀銅精鉱として158.3トンの記録がある(石橋, 1955)。佐々波鉱床と同じ花崗岩の貫入により生成した古生代砂岩・頁岩類中の金ヶ峠鉱脈では、ビスマス・砒素含有銅鉱石が1950-60年代に盛んに採行された(笹倉, 1963 a, b)。

これら鉱床は山陽チタン鉱床帯の北限に分布し、チタン鉄鉱系よりも若干酸化的なゾーンに位置する。鳳凰山花崗閃緑岩~花崗岩体では、事実中間系列に属する帯磁率が認められている(Ishihara et al., 1984)。この岩体自身(薬王寺・佐々波・日高)およびその直上の堆積岩類中(金ヶ峠)に小規模な鉱脈型鉱床が分布し(第3図)、銅硫化物に少量のビスマス鉱物(主に微粒の輝蒼鉛鉱, 笹倉1963a)・灰重石・含コバルト硫砒鉄鉱などが伴われ(笹倉, 1963b), かつ母岩の変質に電気石が多産するなど、特異な鉱物組み合わせを持つ。金ヶ峠鉱脈では、Bi, Co, Asは密接に関連して産出し、Bi, Coは潜在する花崗岩体の直近よりも30-200m離れて濃集し(0.05-0.15%), 最大となる。より南方の宇部市のタングステン鉱床として典型的な鉄マンガン重石-石英脈では輝蒼鉛鉱・ビスマス二次鉱物などが

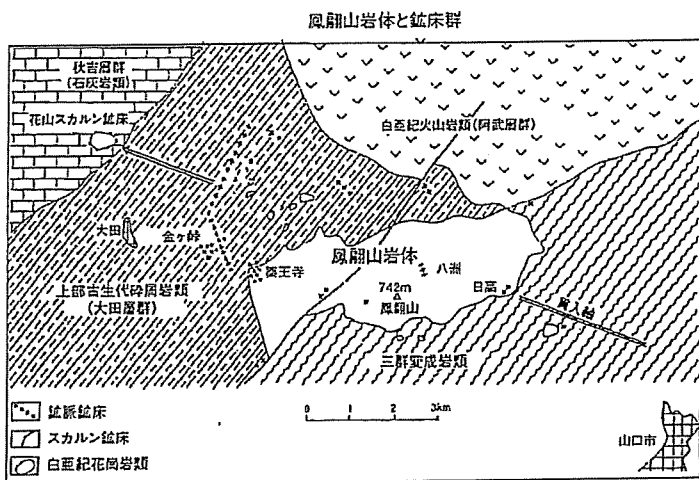
産出する(浜地ほか, 1961)。

一方、生野鉱床は、白亜紀火山岩類と岩脈中の錫多金属鉱脈であり、花崗岩類との関係は不明であるが、苦鉄質岩脈と珪長質岩脈とが共存するので、深所では鳳凰山地域と同様な深成岩類が潜在している可能性が考えられる。この鉱床は明延・足尾鉱床などと同様に典型的な錫多金属鉱床であり、高温鉱液が急激に上昇して鉱物を沈殿せしめた、“ゼノサーマル型”鉱床に属するもので、鉱液の分離・沈殿環境としては火山底が推定される。生野鉱床からは新鉱物、Ikunolite $Bi_4(S, Se)_3$ が発見されたが(Kato, 1959), 主要鉱物は輝蒼鉛鉱・自然蒼鉛である。ゼノサーマル型鉱床では、鉱石鉱物の硫化物/酸化物比率が高いものがビスマス硫化物も多く含む可能性が高い。

3. 日本のビスマス鉱物と鉱石

ビスマスの主要鉱物は自然蒼鉛(Bi)と輝蒼鉛鉱(bismuthinite, Bi_2S_3)であるが、これらは少量鉱物であり、他の硫化物の包有物や鉱物間隙に含まれる傾向がある。またビスマスは銅と化合物を形成して、Wittichenite(Cu_3BiS_3), Eplectite($CuBiS_2$)などとして産出し、これらは黄銅鉱などと共に銅精鉱に含まれる。一方ビスマスは鉛硫化物とも親近性を有し、Galenobismutite ($PbBi_2S_4$), Sakharovaites ($Pb(Bi, Sb)_2S_4$)が存在し、これらは方鉛鉱と共に鉛精鉱に含まれる。また、銀鉱物としてはMatildite($AgBiS_2$), Aramayoite ($Ag(Sb, Bi)S_2$)などがあり、銀精鉱や鉛精鉱に含まれる。

神岡鉱山の選鉱産物がビスマスに富むことは1922年頃から知られているが、その原因がマチルダイトであることは塩原幹治によって昭和24年(1949年)に発見された(五味篤, 私信)。また方鉛鉱に銀と共に固溶するビスマスが、空地鉱石では3,000-8,000ppm Bi ($Ag/Bi=1$)に達することが戸野(1975)により明らかにされた。マチルダイトは一般に中~高温の熱水性鉱床に含まれるが、神岡鉱床でも最早期の高温度銀高品位の空地スカルン鉱体に特徴的に産出し、含銀空地スカ



第3図 鳳凰山地域の地質略図と鉱床の位置 (Ishihara et al., 1984)。

第2表 神岡鉱山柄銅鉱体における品位と銀鉱物 (三井金属株式会社, 1981)

	銀 鉱 物						平均品位					比率		生成時期	生成温度
	自然金 Au	マチルダ鉱 AgBiS ₂	含銀 四面銅鉱	濃紅銀鉱 Ag ₃ SbS ₃	輝銀鉱 Ag ₂ S	自然銀 Ag	Au (g/t)	Ag (g/t)	Pb (%)	Zn (%)	Cu (%)	Ag(g/t) /Pb(%)	Ag(g/t) /Zn(%)		
空地鉱床							-	122	0.65	2.3	-	188	53	初期	高
銀高品位空地	×	◎	○	△	▲	×	-	32	0.29	4.3	0.11	110	7		
含銀空地	×	○	○	▲	×	▲	-	32	0.52	4.9	-	62	7		
鉛・亜鉛空地	×	△	△	△	▲	▲	-	37	2.84	9	-	13	4	↓	↓
白地鉱床	×	×	×	△	△	△	-	37	2.84	9	-	13	4	↓	↓
金銀鉱床	△	×	○	◎	▲	▲	0.21	206	0.1	0.4	-	2,060	491	後期	低

凡例 ◎多い ○有り △わずかにあり ▲稀 ×存在せず

第3表 日本の精錬所ビスマス生産量: 1913-1953(石橋, 1955).

精錬所	(期間)	生産量(同比率)
小坂, 秋田県	(1913-1953)	7,592 kg (0.6%)
細倉, 宮城県	(1941-1953)	40,764 (3.1%)
足尾, 栃木県	(1923-1953)	501,852 (38.2%)
神岡, 岐阜県	(1913-1953)	717,172 (54.6%)
三菱大阪, 大阪府	(1923-1949)	23,469 (1.8%)
佐賀関, 大分県	(1923-1953)	23,377 (1.8%)
総計	(1913-1953)	1,314,226 (100.1%)

ルン, 鉛・亜鉛空地スカルンへと減少し, 白地鉱体や金銀鉱床には産出しない(第2表, 三井金属鉱業株式会社, 1981).

またビスマスはテルルとも化合物を作り, テルル蒼鉛鉱 ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$) は北上山地の大谷金山や栃木県西沢金山に産出する. 鳥根県西部の都茂スカルン鉱床からは新鉱物, Tsumoite (BiTe) が発見されている(Shimazaki and Ozawa, 1978).

無作為に35鉱山から集めた後期白亜紀~古第三紀の鉱脈とスカルン型鉱石の化学分析値によると(Ishihara et al., 2006), 500ppm Bi以上のビスマス異常は茨城県高取タングステン鉱脈産の閃亜鉛鉱-黄銅鉱鉱石(3,100ppm)と鉄マンガ重石鉱石(502ppm), 明延鉱山の閃亜鉛鉱>黄銅鉱鉱石(590ppm), 岡山県吉岡鉱山の閃亜鉛鉱>方鉛鉱鉱石(805 ppm), 山口県の藤ヶ谷鉱山の磁硫鉄鉱スカルン鉱石(602 ppm), 祖生鉱山の黄銅鉱-石英鉱石(673ppm), 桜郷鉱山の閃亜鉛鉱>方鉛鉱スカルン鉱石(629ppm), 鳥取県の大倉山鉱山の方鉛鉱鉱石(6,870ppm), 福井県の中竜鉱山の閃亜鉛鉱>方鉛鉱鉱石(2,920ppm, 788ppm)などに見られる. これらは基本的には山陽帯のタングステン鉱床生成区の鉱床であるが, 大倉山と中竜鉱山は山陰帯に属し, 神岡鉱山の空地スカルン鉱石と合わせて, ビスマス鉱物の産出は山陰帯にも及んでおり, 興味深いものがある.

一方, 塊状硫化物鉱床については, 25鉱山からの鉱石において次の結果がある(Ishihara and Endo, 2007), 別子型鉱床は一般に40ppm Bi以下であり, 低い. ただし別子鉱床下部の熱変成部では, 最高225ppm Bi(1,290ppm Sb)に達し, これら成分が潜在する西南日本外帯の新第三紀花崗岩体由来する可能性を暗示する. 柵原・土倉・田老・下川などの塊状硫化物鉱床も同様に40ppm Bi以下である. 黒鉱型では奥会津地域の横田鉱山の黄銅鉱-黄鉄鉱鉱石が3,135ppm Bi, 黒鉱鉱石が4,744ppm Biと著しく高い. これら鉱石はMo(3,010-3,140ppm)にも富んでいるので, 基盤に花崗岩類が潜在している可能性が考えられる. また, Se(330-139ppm)にも富んでいるので, 今後の鉱物学的な検討が必要である. 奥会津地域の田代鉱山の黄銅鉱-黄鉄鉱鉱石もやや高い値(516ppm Bi)を示したが, その他のグリーンタフ帯の鉱山の黒鉱型鉱石では, いずれも500ppm Bi以下で, 低い値である.

第4表 最近の国内各社のビスマス生産推移(緒方, 2006).

生産社	2002	2003	2004	2005	2006(%)
三井金属鉱業	58トン	55トン	42トン	43トン	56トン(13.5)
三菱マテリアル	31	54	70	56	49(11.8)
日鉱金属	30	41	39	13	12(2.9)
東邦亜鉛	129	150	145	144	144(34.6)
住友金属鉱山	11	12	9	0	0
DOWAホールディングス	201	182	193	199	155(37.3)
合計	460	495	498	455	416(100.1)

4. 国内精錬のビスマス

上記の微量のビスマス鉱物は全て浮選精錬に含まれ, ビスマスは精錬過程で回収された. 石橋(1955)の総括によると, 1913-1953年間の精錬所からの生産量は第3表の如くであり, 足尾と神岡が圧倒的に大きい. 国内鉱山の閉山に伴い, 現在のビスマス生産量は全て輸入精錬から回収されている. 生産社としてはDOWAホールディングスの小坂精錬所が最も大きく, 国内6社の第一位, 37.3%(2006年), 次いで東邦亜鉛の契島精錬所が34.6%を生産しており(第4表), 両社の寡占状態と言って差し支えない.

ビスマスは現在主として鉛精錬副産物である鉛アノードスライムから生産される. まずスライムから乾式法でビスマスアノードを作成し, 電解精製法で電気ビスマスを生産する. 銅精錬においても, アノードスライムや電解液中にビスマスが不純物として存在するために, 金銀などと共に回収される(田中, 2007).

硫化物精錬中の品位について石橋(1955)は, 鉛精錬では神岡鉱山(0.6-0.7% Bi)と生野鉱山(0.52% Bi)で高い値を, 細倉ではやや低い値(0.3% Bi)を報告している. 筆者らの分析では, 神岡鉱山の茂住鉱床の鉛精錬石が>1000 ppmであり, ここでは銅精錬も高い(>1,000ppm Bi). また足尾鉱山の銅精錬には低い値(0.025-0.05% Bi, 石橋, 1955)が示されており, 筆者の値も同様であった(544ppm Bi, 石原, 2006). ここではビスマス鉱物は輝蒼鉛鉱と自然蒼鉛とであり, 鉱床中央最上部のSn-W-Bi-Cu帯に含まれる(Nakamura, 1970). したがって, 一般の銅鉱石は低いビスマス含有量を持つものと考えられる. 足尾鉱床では鉛硫化物はほとんど産出しないから, ビスマスは銅精錬に含まれていたものと考えられる. 銅品位が高く, 鉱床規模が大きいことが全体的に大きな足尾鉱山のビスマス生産量をもたらしたものであろう.

石橋(1955)による総括のうち, 三菱大阪精錬所の処理鉱石は重力浮選で得られたタングステン精錬からのものであり, 硫化物からの回収量については不明である. 笹倉(1963a)によると, 金ヶ崎鉱山の銅精錬は2.4% Bi, 2.08% Co, 2.94% Asを含み, ビスマスに著しく富んでいた. 硫硫鉄鉱精錬は0.88% Bi, 4.70% Co, 0.81% Cuを有した.

予察的なビスマス分析値によると, 鉛精錬で最もビス

マスに富むものは神岡-茂住鉱床の他は、新潟県の新第三紀鉱脈型である大泉鉱床である(1,640ppm Bi)。宮城県の細倉鉱床の鉛精鉱の銀含有量は大きい(1,270ppm Ag)、ビスマスは少ない(106ppm Bi)。北海道の豊羽鉱床では銅精鉱が最もビスマスに富み(2,500ppm Bi)、次いで鉛精鉱(557ppm)、亜鉛精鉱(383ppm)の順である(第5表)。

5. 世界の代表的ビスマス鉱床

2006年の場合、世界の鉱山出鉱量は圧倒的に中国に依存している。精錬所からの生産量では、2005年において中国71.5%、メキシコ8.2%、ペルー5.1%、次いでカナダ、

第5表 精鉱中のビスマス含有量(ppm)

鉱床名, 県	浮選精鉱	Bi	As	Ag
後期新生代鉱脈とスカルン鉱床				
豊羽, 北海道	銅	2,500.0	3,700.0	336.0
	亜鉛	383.0	1930.0	343.0
	鉛	557.0	2670.0	302.0
尾去沢, 秋田	銅	73.2	72.9	60.0
	亜鉛	34.4	44.3	27.0
細倉, 宮城	亜鉛	3.2	224.0	67.0
	鉛	106.0	1,210.0	1,270.0
大泉, 新潟	亜鉛	214.0	135.0	96.0
	鉛	1,640.0	80.2	211.0
栃木, 足尾	銅	544.0	11,400.0	193.0
秩父, 埼玉	銅	185.0	421.0	302.0
	鉛	310.0	471.0	230.0
紀州, 和歌山	銅	488.0	588.0	234.0
古第三紀スカルン鉱床				
神岡-栲洞, 岐阜	亜鉛	183.0	145.0	83.9
神岡-茂住	銅	>1,000	479.0	54.3
	亜鉛	215.0	281.0	54.3
中竜, 福井	鉛	>1,000	1,780.0	353.0
	亜鉛-1	92.8	76.3	31.8
	亜鉛-2	314.0	37.1	40.5
黒鉱鉱床				
小坂, 秋田	銅	85.0	399.0	447.0
	亜鉛	59.0	676.0	198.0
	鉛	2,79.0	3,890.0	191.0

原典: Ishihara et al. (2006), Ishihara and Endo (2007).

カザクスタンなどである。これに精錬所を持ち、輸入精鉱を処理するベルギー(6.7%)、日本(4.5%)などが加わる(第6表)。

中国のシェアが高い理由は、ビスマスは量的にはタングステン・錫鉱床の随伴鉱物として産出することに関係する。中国最大の柿竹園(Shizhuyuan)鉱床の総メタル量はWO₃ 75万トン、Sn 49万トンに対して、Bi 30万トンを含み(Lu et al., 2003)、副産物とは言えないくらいビスマスに富んでいる。現在、世界の鉱山生産量は年間約5,600トンであるから、柿竹園鉱山は世界の鉱山生産量の54年分を保有していたことになる。他に類似のBi-Cu-Sn鉱床として雲南省の個旧鉱床(佐藤, 1982)、青海省の特異なBi-Co-Au-Fe鉱床(Bi含有量 4450トン)などがある。ここでは、Li et al. (1992)、Lu et al. (2003)などを参照しながら、柿竹園鉱床の地質概要を紹介してみたい。

柿竹園鉱床は湖南省南部に位置し、基本的には上部古生代の堆積岩類地域に位置する。鉱床の東側には先カンブリア期最末期(震旦系 600-700 Ma)の砂岩類がやや広く分布する(第4図)。鉱化作用はデボン紀石灰質岩類にみられ、この母岩は下位から中部デボン紀砂岩(Tianmajian統)、中部デボン紀石灰岩(Qiziqiao統)、上部デボン紀石灰岩(Shetianqiao統)、上部デボン紀石灰岩(Xikuanshan統)に分類される。

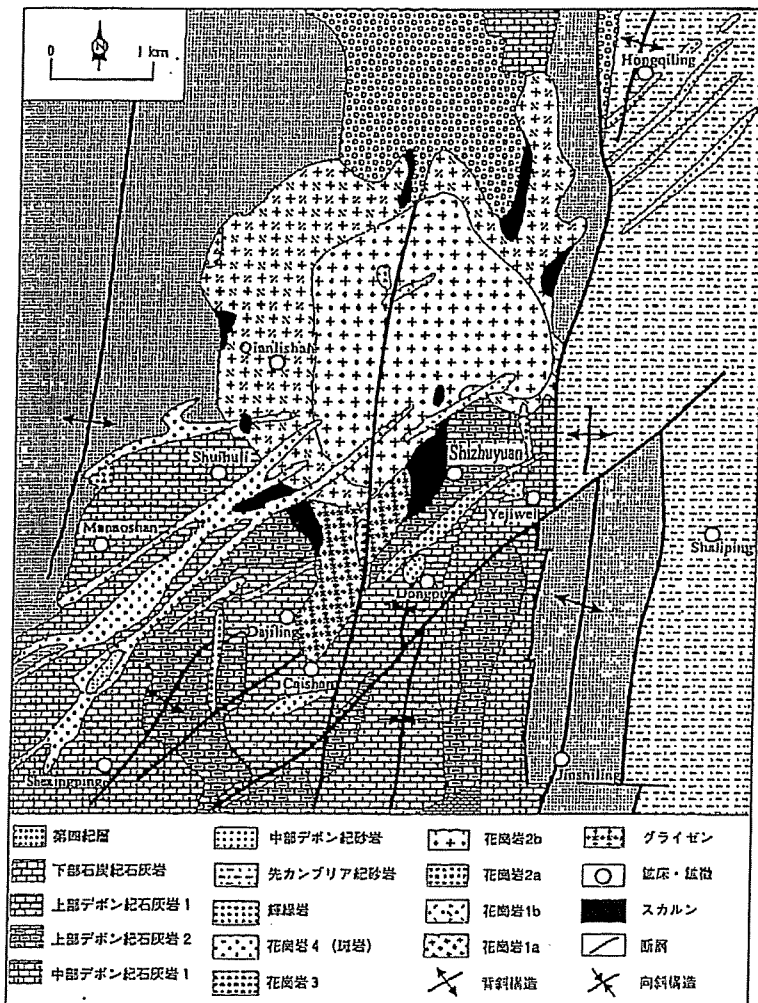
これらに燕山期の花崗岩類が貫入して接触部に鉱床を形成する。これは千里山岩体と呼ばれ、露出面積9.8km²の小規模ストック状である。花崗岩類は第1期~第4期に分けられる。第1a期の細粒電気石黒雲母斑状花崗岩のカリ長石は⁴⁰Ar-³⁹Ar法で187.58±3.75 Maと183.17±3.75 Maの年代を示す。この花崗岩はW-Mo-Bi-S塊状スカルン鉱体とW-Sn塊状グライゼン鉱化作用に関連するものと思われる。第1b期の絹雲母化石英斑岩のカリ長石はRb-Sr法で182.14±3.16 Maを示す。これは斑岩と大理石中のSn-Be網状鉱体に関係する。

第2a期の細粒~中粒黒雲母斑状花崗岩のカリ長石は⁴⁰Ar-³⁹Ar法で162.55±3.25Ma、Sm-Nd法で160.80±1.0Maを示した。第2b期の中粒黒雲母花崗岩のカリ長石は⁴⁰Ar-

第6表 世界の生産量と埋蔵鉱量(トン)

国	精錬所生産量		鉱山生産量		埋蔵鉱量(2006年)	
	2005年		2005年	2006年	Reserves	Reserve base
中国	8,500 (71.5%)		3,000 (54.9%)	3,000 (53.8%)	240,000 (77.4%)	470,000 (72.8%)
メキシコ	970 (8.2%)		970 (17.7%)	1,100 (19.8%)	10,000 (3.2%)	20,000 (3.1%)
ペルー	600 (5.1%)		1,000 (18.3%)	960 (17.2%)	11,000 (3.6%)	42,000 (6.5%)
ベルギー	800 (6.7%)		なし	なし	なし	なし
日本	530 (4.5%)		なし	なし	なし	なし
カナダ	250 (2.1%)		190 (3.5%)	190 (3.4%)	5,000 (1.6%)	30,000 (4.6%)
カザクスタン	120 (1.0%)		140 (2.6%)	160 (2.9%)	5,000 (1.6%)	10,000 (1.5%)
その他	115 (1.0%)		160 (2.9%)	160 (2.9%)	39,000 (12.6%)	74,000 (11.5%)
合計	11,885		5,500	5,600	320,000	680,000

原典: USGS, Mineral Commodity summaries 2007



第4図 柿竹園鉱床周辺の地質図 (Lu et al., 2003).

^{39}Ar 法で $158.07 \pm 3.16\text{Ma}$, 柘榴石・輝石を用いたSm-Nd法で $157.00 \pm 6.20\text{Ma}$ である。この花崗岩は鉍化の主力であるBi-W-Sn-Moグライゼン鉍体のほか、Bi-W-Mo網状鉍体、Bi-W塊状スカルン鉍体などに関係する。第4期の花崗斑岩は北西系断層沿いに貫入するが、Rb-Sr法で $146.00 \pm 6.1\text{Ma}$, ^{40}Ar - ^{39}Ar 法で $144.41 \pm 2.83\text{Ma}$, 明らかに最も若い年代を示す。この斑岩は柿竹園鉍化域の周辺部で低温性のPb-Zn, Sb鉍化作用を伴う。以上から柿竹園鉱床の鉍化作用は188-157Maの時代に約3,000万年の長期間に亘って生成したことが推察できる。したがって、鉍化ステージは多岐に亘る (写真1, 2)。

鉍床の生成に関係した花崗岩類はシリカに富む狭義の黒雲母花崗岩である。主要鉍化作用に密接な第1-3期花崗岩類について化学成分をみると、苦鉄成分総量は1.53-2.18%, 優白質であるが、白雲母は含まずアルミナ飽和指数(ASI)は1.1以下, Sタイプとはならない。Fe₂O₃/FeO比は0.5以下, チタン鉄鉍系の範疇に入り還元的な種類である。著しい特徴は弗素(0.33-1.0% F)や鉍石成分に著しく富む点にある(第7表)。例えば, W, Sn, Mo, Bi, Beなどは日本の黒雲母花崗岩の場合, 数ppm程度であるが, ここでは15-47ppm W, 20-59ppm Sn, 6-22ppm Mo, 17-56ppm Bi, 23-35ppm Beで, 一桁大きい。

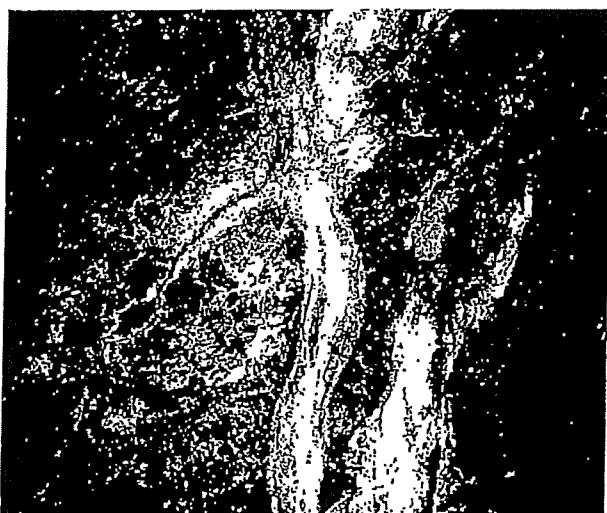


写真1 柘榴石スカルン鉍体を切るグライゼン鉍脈, 柿竹園鉱床470mL: 幅2.5 m.

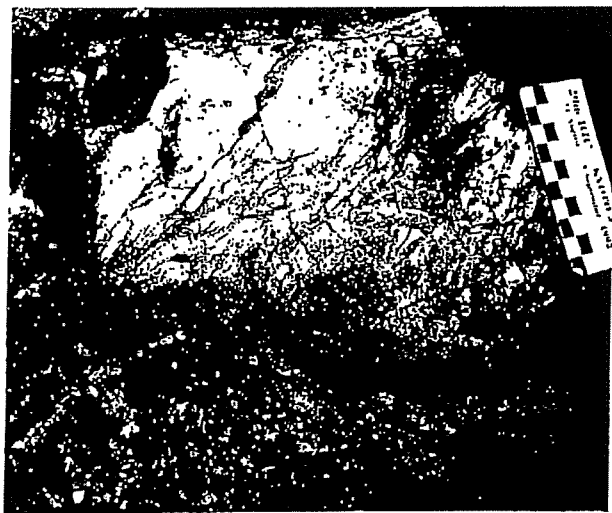
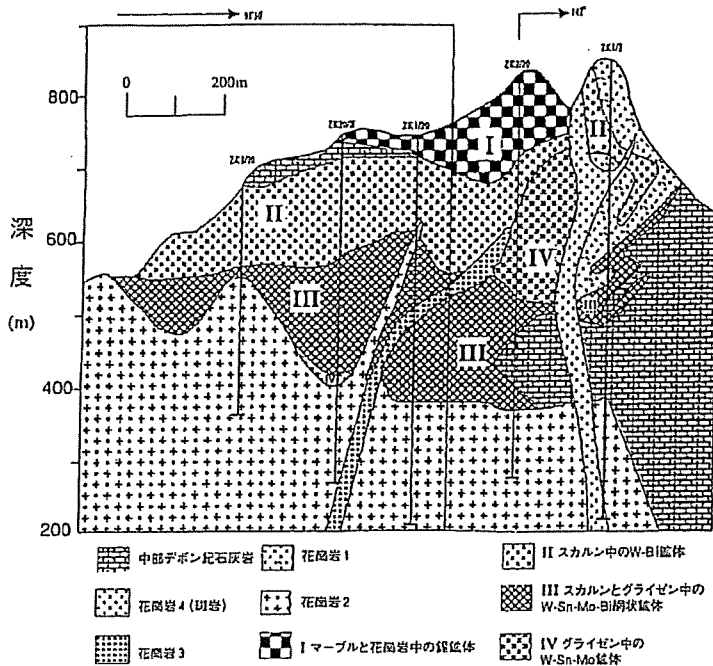


写真2 Bi-W-Mo-高品位一石英鉍石, 柿竹園鉱床470mL. 右端のスケールは10cm.



第5図 柿竹園鉱床の東西と南東-北西断面の地質図 (Lu et al., 2003).

鉱床の原岩と主要な鉱石鉱物は上位から下位へ次のように配列する(第5図)。

- I: マーブルと花崗斑岩中のSn-Be細脈鉱体: 錫石・黄錫鉱・クリソベリル。
- II: 石灰岩中のW-Bi-Mo-Sn塊状スカルン鉱体: 灰重石・輝蒼鉛鉱・錫石・黄錫鉱。
- III: 花崗岩/石灰岩接触面付近のW-Sn-Bi-Mo-F網状鉱体: 鉄マンガン重石・灰重石・輝蒼鉛鉱(自然蒼鉛)・輝水鉛鉱・錫石・螢石。
- IV: 花崗岩/石灰岩接触面付近のW-Sn-Mo-Biグライゼン鉱体: 鉄マンガン重石(灰重石)・輝水鉛鉱・(錫石)・ベリル・輝蒼鉛鉱・螢石。

第7表 柿竹園花崗岩類の化学分析値(Lu et al. 2003).

成分	第1期	第2a期	第2b期	第3期	第4期
SiO ₂ (wt %)	74.53	74.68	75.26	74.96	74.07
TiO ₂	0.14	0.17	0.06	0.04	0.21
Al ₂ O ₃	12.61	12.42	12.64	13.41	12.49
Fe ₂ O ₃	0.55	0.72	0.35	0.37	0.63
FeO	1.25	1.43	1.37	0.88	1.59
MnO	0.04	0.03	0.04	0.28	0.29
MgO	0.29	0.18	0.15	0.28	0.31
CaO	1.33	1.18	0.76	0.51	1.16
Na ₂ O	3.08	3.44	3.72	3.91	2.81
K ₂ O	4.93	4.61	4.19	4.51	5.25
P ₂ O ₅	0.05	0.04	0.03	0.02	0.04
H ₂ O+	0.69	0.68	0.63	0.52	0.87
合計	99.49	99.58	99.20	99.69	99.72

成分	第1期	第2a期	第2b期	第3期	第4期
A/CNK(モル比)	0.98	0.97	1.05	1.10	1.01
Fe ₂ O ₃ /FeO	0.44	0.50	0.26	0.42	0.40

鉱石成分					
W(ppm)	第1期	第2a期	第2b期	第3期	第4期
Sn	29.1	14.9	21.7	47.1	12.4
Mn	58.8	41.5	20.1	54.7	33.8
Bi	11.2	22.9	8.5	6.1	5.3
Be	24.5	55.5	26.4	16.6	3.1
Cu	22.5	23.7	24.9	35.1	13.7
Pb	26.6	30.7	25.1	19.4	34.1
Zn	59.8	83.8	64.1	46.6	46.2
F	33.9	14.1	35.9	57.9	46.2
	3541	3295	3495	9899	3251

Li et al.(1992)は鉱石中の平均ビスマス品位は鉱床の中央部のII帯(0.15% Bi)とIII帯(0.11%)で高い値を報告している。

Lu et al. (2003)は4種類の流体包有物, すなわち(i)液体2相包有物, (ii)H₂O-CO₂包有物, (iii)ガスに富む包有物, (iv)岩塩または方解石と共に鉱石鉱物を含む包有物を報告している。流体包有物の均質化温度はスカルン鉱物中で350-535°Cであるが, グライゼンや網状鉱体ではやや低く, 200-360°Cである。塩濃度に2種類があり, 塊状スカルンでは26-41重量% NaCl換算と著しく高く, グライゼン-網状鉱体では1-21重量%NaCl換算と低い。後者は恐らくマグマ水が地表水と混合することによって生じたものと思われる。

6. ビスマス資源の展望

USGSによると2006年時点におけるビスマスの埋蔵鉱量はReservesで32万トン, Reserve baseで68万トンである(第6表)。この表の見積もりでは, 期待される埋蔵鉱量は生産量に比例的であるが, 中国の比率が更に高い。また地質学的にはペルーと同程度に期待できるボリビアの埋蔵鉱量は算定されていないなどの不備も見られる。埋蔵鉱量を同年の鉱山および精錬所生産量(5,600 + 12,000=17,600トン)で割ると, それぞれ18.2年, 38.6年分が得られる。これらは十分な年数とは云えない。かつてのエース, 柿竹園鉱床もかなり老朽化しているため, 新資源の早急な発見が望まれる。

柿竹園鉱床に最も近い最近の発見例はベトナム北部で開発中のNui Phao鉱床ではなかろうか(石原ほか, 2008)。これは花崗岩直上の石灰岩ルーフが潜在する白亜紀花崗岩の貫入によって交代されたスカルン型鉱床であり, 現

在の確認鉱量は8,790万トン、その品位は0.19% WO_3 、7.95% CaF_2 、0.18%Cu、0.09% Bi、0.19g/t Auであるから、含有タングステン量は16万トン WO_3 、含有銅量は15.8万トン、含有螢石量は699万トン CaF_2 、ビスマスは7.9万トン、の大きな鉱床である。この鉱床は地質学的には華南の含インジウム錫-多金属鉱床と同一地質区に属する。

モンゴル北東部では、カナダのジュニア会社が探鉱中の鉱区で、1億4,100万トン(0.08% Bi、0.03% Be、0.19 g/t Au)、および6,000万トン(0.11% WO_3 、0.03% Mo、0.03% Be、0.01%Bi)を発見している。これらは合わせて118,800トンBiを含む。

以上のようにビスマスは微量元素資源とは云え、インジウムやカドミウムとは異なり、独立鉱物相を形成する可能性が高いために、所を得て大鉱床として存在する可能性がある。ビスマスの将来資源量は18年分程度であり、今後はビスマスをターゲットとした新鉱床探査が必要である。華南やベトナムで見られたように、ビスマス鉱床は、

- (i) 鉱種的にはSn-W多金属鉱床が必要であり、
- (ii) 母岩としてはマグマと反応しやすい石灰質岩類が最も望ましく、
- (iii) 関係火成岩としては分化したFに富むチタン鉄鉱系-Iタイプ花崗岩が必要であり、
- (iv) 鉱液と石灰岩との反応時間は地質的オーダーで長いほうが望ましい。

今後はこのような場を想定して探査区域と絞り、潜頭性鉱床をターゲットとした組織的な探査活動が求められるであろう。

謝辞：神岡鉱山のマチルダイトについて教示された三井金属鉱業株式会社、五味篤氏に感謝する。

文 献

- 浜地忠男・坂巻幸雄・河内洋佑・清島信之(1961) 山口県栄和鉱山の含ウラン鉱床、とくに放射性蒼鉛二次鉱物について。地質調報告。no. 190, 293-299.
- 石橋正夫(1955) 日本鉱産誌 I-a 主として金属原料となる鉱石。VI. 蒼鉛。地質調査所, 205-223.
- 石原舜三(2006) 足尾鉱山のインジウム含有量。資源地質, 56, 95-69.
- Ishihara, S. and Endo, Y. (2007) Indium and other trace element characteristics of metallic ores in Japan (1) Massive sulfide deposits of Kuroko, Besshi and other types. Bull. Geol. Surv. Japan. v. 58, no. 1/2, 7-22.
- Ishihara, S., Sato, K. and Terashima, S. (1984) Chemical characteristics and genesis of mineralized, intermediate-series granitic pluton in the Hobenzan area, western Japan. Mining Geology, 34, 401-418.
- 石原舜三・浦辺徹郎・渡辺 寧(2008) ベトナムの非鉄金属鉱物資源の概要。資源地質, 58, 27-36.
- Ishihara, S., Hoshino, K., Murakami, H. and Endo, Y. (2006) Resource evaluation and some genetic aspects of indium in the Japanese ore deposits. Resource Geology, 56, 347-364.
- Kato, A. (1959) Ikunolite, a new bismuth mineral from the Ikuno mine, Japan. Miner. Jour, 2, 397-407.
- Li, X., Yang, Z., Shi, L. and Shi, J. (1992) Tin deposits of China. Mineral Deposits of China, Vol. 2, Geol. Pub. House, Beijing, 150-293.
- Lu, H-Z., Liu, Y., Wang, C., Xu, Y. and Li H. (2003) Mineralization and fluid inclusion study of Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province, China. Econ. Geol., 98, 955-974.
- 三井金属株式会社(1981) 神岡鉱山における探査。日本鉱山地質学会, 11-70.
- 中村 守(2007) ビスマスの需給と用途について。経済産業省委員会資料, 5 p.
- Nakamura, T. (1970) Mineral zoning and characteristic minerals in the polymetallic veins of the Ashio copper mine. In Volcanism and Ore Genesis (T. Tatsumi ed.), Univ. Tokyo Press, 231-246.
- 緒方克己(2006) カドミウム/ビスマス。工業レアメタル, アルム社。no. 122, 120-123.
- 笹倉正夫(1963a) 金ヶ崎鉱山の鉱床。鉱山地質, 13, 213-223.
- 笹倉正夫(1963b) 金ヶ崎鉱山の鉱床—とくに鉱床生成について—。鉱山地質, 13, 267-277.
- 佐藤興平(1982) 中国のタングステン鉱床—江西省鶴郷地質討論会(その2)—。地質ニュース。no. 333, 31-44.
- Shimazaki, H. and Ozawa, T. (1978) Tsumoite, BiTe, a new mineral from the Tsumo mine, Japan. Amer. Mineral. 63, 1162-1165.
- 田中幹也(2007) ビスマスのリサイクルについて。産業技術総合研究所, 委員会資料, 3p.
- 戸野 昭(1975) 神岡鉱山の銀鉱物。日本の金銀鉱石, 第1巻, 日本鉱業会。108-118.
- USGS (2005) Mineral Yearbook, Bismuth, 12.1-12.3.
- USGS (2007) Mineral commodity summaries, 32-33.
- 山中義則(2007) ビスマス。工業レアメタル: 2007 Annual Review, 109-110.