Title	北海道手稲鉱山産Te, Bi, As 鉱物
Author(s)	島倉, 広至; 三浦, 貴生; 浜根, 大輔; 松枝, 大治; 三浦, 裕行
Citation	北海道大学地球物理学研究報告, 78, 19-35
Issue Date	2015-03-19
DOI	10.14943/gbhu.78.19
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/58239
Туре	bulletin (article)
File Information	GBHU_78_p19pdf



Geophysical Bulletin of Hokkaido University, Sapporo, Japan

No. 78, March 2015, pp. 19 — 35

doi: 10. 14943 / gbhu. 78. 19

# 北海道手稲鉱山産 Te, Bi, As 鉱物

島倉 広至

住友金属鉱山株式会社

三浦 貴生

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構

浜根 大輔

東京大学物性研究所

松枝 大治

北海道大学総合博物館

三浦 裕行

北海道大学理学研究院自然史科学専攻

(2015年1月29日受理)

# Te, Bi and As minerals from Teine Mine, Hokkaido, Japan

Hiroshi Shimakura

Sumitomo Metal Mining Co.,Ltd.

Takao Miura

Japan Oil, Gas and Metals National Corpotation

Daisuke HAMANE

The Institute for Solid State Physics of the University of Tokyo

Hiroharu Matsueda

The Hokkaido University Museum

and

Hiroyuki MIURA

Department of Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University (Received January 29, 2015)

The Teine mine is a epithermal Au-Ag-Cu deposit located at the west part of Sapporo, Hokkaido, Japan. More than 30 veins are distributed in the  $5 \text{km}^2$  area. So far, 48 mineral species are reported from the Teine mine. However, mineralogical study is not enough to describe the wide variety of mineral occurrence in this mine. The authors perform a descriptive study of ore samples stored at the Hokkaido University Museum and found 15 newly observed minerals from the Teine mine. Especially, cupropavonite, hodrushite, koritnigite, krautite and poubaite are first report from Japan. Poubaite, PbBi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>, found in goldfieldite grain, is idiomorphic and less than 30 µm in diameter. It shows creamy white color and metallic luster. Bireflectance is strong. The observed empirical formula, PbBi<sub>2</sub>(Te<sub>2.0</sub>Se<sub>1.9</sub>So<sub>0.1</sub>)  $_{\Sigma 4}$ , is consistent with the ideal formula (Zdenek *et al.*, 1987).

## I. は じ め に

手稲鉱山は札幌市西部に位置する浅熱水性金銀銅鉱床で、大小30以上の鉱脈が複合脈をなして、 東西約2km 南北2.5km 程の範囲に分布する. 鉱脈は鉱物組み合わせから, 北部の万能沢鉱床群, 東部の三ツ山鉱床群,南部の黄金沢鉱床群,の三つの鉱脈群に大別される。主な濃集元素は金,銀, 銅, 亜鉛, 鉛, ビスマス, テルルであり, セレン, 砒素, アンチモンなどにも比較的富んでいる (杉本; 1952, 1953, 中本; 1954, 市村; 1956, 伊藤; 1969). 鉱脈により鉱物の共生関係にかなり の違いがあり、同一鉱脈においても部分による変化が著しいとされている(中本ほか、1970)。 産出する鉱石鉱物については、中本ほか(1970)、原田・針谷(1984)、Shikazono et al. (1990)、 Shimizu et al. (1993), 松原ほか (2003) などにまとめられており, その数は53種にのぼる. 鉱山 の大規模な稼行期間が短いため鉱床学的、鉱物学的研究は充分ではないが、鉱脈の約半数が三ツ山 鉱床群に属しており、鉱脈中に母岩の亜円礫が取り込まれていること、並びに母岩が著しい酸性 変質作用及び珪化作用を受けており、上述の金属元素を含む鉱石鉱物の濃集が著しいことなどから 三ツ山鉱床群付近を中心とした活発な熱水活動が生じたものと考えられる(三浦・松枝,2013). 本研究では手稲鉱山産鉱石について、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、波長分散型X線分析装置、 X線回折装置を用いた分析を行い,新たに16種の手稲鉱山初産鉱物を記載した(Table 1).この うち本邦初産である cupropavonite, hodrushite, koritnigite, krautite, poubaite を含む 12 種の鉱物 について報告する.

No.	Mineral Name	Chemical formula	Reference	No.	Mineral Name	Chemical formula	Reference
1	Alabandite	MnS	6	36	Malachite	$Cu_2(OH)_2(CO_3)$	1 2
2	Antlerite	$Cu_3(SO_4)(OH)_4$	2	37	Manganese Oxide	$MnO_2$	1
3	Azurite	$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	1 2	38	Marcasite	FeS <sub>2</sub>	1 2 3
4	Barite	$BaSO_4$	1 2 3 6	39	Native arsenic	As	6
5	Bismuthinite	$\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3$	1 2 3	40	Native bismuth	Bi	1 4
6	Bismuthinite-derivatives	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -CuPbBiS <sub>3</sub>	6	41	Native copper	Cu	1 2
7	Bornite	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	1 3	42	Native gold	Au	1 2

Table 1. Mineral list from the Teine mine

No.	Mineral Name	Chemical formula	Reference	No.	Mineral Name	Chemical formula	Reference
8	Bournonite	CuPbSbS <sub>3</sub>	6	43	Native silver	Ag	1
9	Calcite	CaCO <sub>3</sub>	1 2 3	44	Native tellurium	Te	1 2 6
10	Cerussite	PbCO <sub>3</sub>	2	45	Naumannite	Ag <sub>2</sub> Se	6
11	Chalcanthite	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	6	46	Orpiment	$As_2S_3$	1 2 3
12	Chalcocite	Cu <sub>2</sub> S	1 2 3	47	Paratellurite	${\rm TeO_2}$	2
13	Chalcopyrite	CuFeS <sub>2</sub>	1 2 3 6	48	Petzite	Ag <sub>3</sub> AuTe <sub>2</sub>	1 2 6
14	Clausthalite	PbSe	6	49	Polybasite	(Ag, Cu) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	6
15	Covellite	CuS	2	50	Poubaite	$PbBi_{2}Se_{2}Te_{2} \\$	6*
16	Cupropavonite	$AgCu_{2}PbBi_{5}S_{10} \\$	6*	51	Proustite	$Ag_3AsS_3$	1 2
17	Devilline	$CaCu_4(SO_4)_2(OH)_6\boldsymbol{\cdot} 3H_2O$	4	52	Pyrargyrite	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	1 2
18	Electrum	(Au, Ag)	3	53	Pyrite	$FeS_2$	1 3 6
19	Emmonsite	$Fe_2(TeO_3)_3 {\boldsymbol{\cdot}} 2H_2O$	2 3	54	Quartz	$SiO_2$	3 6
20	Emplectite	CuBiS <sub>2</sub>	1 2 3 4 6	55	Realgar	AsS	1 2 3 6
21	Enargite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	1 2 3 5	56	Rhodochrosite	$MnCO_3$	1 3 6
22	Famatinite	$Cu_3SbS_4$	2	57	Richelsdorfite	$Ca_2Cu_5SbCl(OH)_6(AsO_4)_4\boldsymbol{\cdot} 6H_2O$	5
23	Freibergite	(Ag, Cu, Fe) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	1 2	58	Rickardite	$Cu_7Te_5$	1 2 3
24	Galena	PbS	1 2 3 6	59	Sphalerite	ZnS	1 2 3 6
25	Geigerite	$Mn_{5}(AsO_{3}OH)_{2}(AsO_{4})_{2}\!\cdot\!10H_{2}O$	6	60	Stibnite	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 2 3
26	Goethite	FeO(OH)	1	61	Stuetzite	$Ag_5Te_3$	3 6
27	Goldfieldite	$(Cu, Fe)_{12}(Te, Sb, As)_4S_{13}$	3	62	Sylvanite	AgAuTe₄	1 2 3
28	Gypsum	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1 2	63	Teineite	CuTeO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1 2
29	Hakite	$(Cu, Hg)_{12}(Sb, As)_4(Se, S)_{13} \\$	3 6	64	Tellurite	${\rm TeO_2}$	1 2 6
30	Hematite	$Fe_2O_3$	1 3	65	Tellurobismuthite	$\mathrm{Bi}_2\mathrm{Te}_3$	6
31	Hessite	$Ag_2Te$	3	66	Tennantite	(Cu, Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	3 4 6
32	Hodrushite	$Cu_8Bi_{12}S_{22}$	6*	67	Tetradymite	$Bi_2Te_2S$	6
33	Koritnigite	$ZnAsO_3(OH)(H_2O)$	6*	68	Tetrahedrite	(Cu, Fe) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	1 3 4 5 6
34	Krautite	$MnAsO_3(OH)(H_2O)$	6*	69	Watanabeite	$Cu_4(As, Sb)_2S_5$	4
35	Luzonite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	1 2 3 5				

References 1:Nakamoto *et al.*(1970), 2:Harada & Hariya(1984), 3:Shikazono et al.,(1990), 4:Shimizu et al.(1993), 5:Matsubara *et al.*(2003), 6:This study, \*:first report from Japan

# Ⅱ. 実験方法

# 試料について

試料には三ッ山鉱床滝ノ沢付近と万能沢鉱床八朔ヒ坑付近で採集された転石および北海道大学総合博物館所蔵の標本を用いた。実験試料はその鉱物組み合わせから、含テルル鉱石、含ビスマス鉱石、含砒素鉱石に分けられる。

含テルル鉱石は基本的に 1 mm 程度の pyrite と tetrahedrite を随所に含む黒色 quartz からなる. 表面には板状自形で 3 mm 程度の barite や, 2 mm 程度の chalcanthite が見られる. 鉱石表面の quartz は tellurite によって全体的に黄ばんでいる. 鉱石の主要部は pyrite, chalcopyrite, tetrahedrite, などの硫化鉱物であるが, 鉱石中に 2 cm 程度の native tellurium の脈が含まれており, その周辺のみに goldfieldite, poubaite, clausthalite, tellurobismuthite などのテルル・セレン・ビスマス

を含む鉱物が認められる. テルルやビスマスを多量に含む特徴から三ツ山鉱床群に属する鉱脈の 鉱石であると考えられる.

含ビスマス鉱石は塊状の tetrahedrite と黒色の quartz からなる. Tetrahedrite 内には一部金属光沢 銀灰色の 3 mm 程度の針状結晶が見られる. これは emplectite, bismuthinite-derivative が複雑に共生したものである. quartz 中には針状 2 mm の鉱物がほぼ均質に散在している. これは, tetrahedrite 中に cupropavonite, emplectite, aikinite, hodrushite, tetradymite が複雑に共生し、全体で針状をなしたものである. 鉱石の表面には 5 mm 程度の板状の barite が見られ, 一部は chalcopyrite に覆われている.

含砒素鉱石試料は黒色緻密な quartz を主とし、内部に 1 mm 程度の球状の native arsenic 及び 3 mm 程度の他形の realgar を随所に含む. native arsenic 周辺には極僅かに tetrahedrite, sphalerite, pyrite も認められた. 鉱石表面近くはコロフォーム状の rhodochrosite に覆われており、rhodochrosite 上には 2 mm 程度の realgar の美晶が見られる. Realgar もしくは native-arsenic と rhodochrosite との接触部において 100μm 程度の krautite, koritnigite, geigerite, などの砒酸塩鉱物が rhodochrosite を置き換え二次的に産している. 産出地点についての詳しい情報は残されていないが、realgar や rhodochrosite を多量に含むことから黄金沢鉱床群の明光と、次豊との鉱石であると 推定される.

#### 分析方法

# Ⅲ. 産 出 鉱 物

#### Goldfieldite (ゴールドフィールド鉱) Cu<sub>12</sub> (Te, Sb, As) 4S<sub>13</sub>

手稲鉱山からの goldfieldite の産出はすでに知られている (Shikazono et al., 1990) が,その分析 データは未公表なので分析結果を示しておく.Goldfieldite はテルル脈と銅鉱石部分との接触部に 見られる.Tetrahedrite ( $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ) 及び tennantite ( $Cu_{12}As_4S_{13}$ ) と共生しているが goldfieldite は 特に鉱石のクラック周辺に集中して産する.金属光沢暗鉛灰色,自形で粒径は 1 mm 程度.内部に stuetzite ( $Ag_5Te_3$ ),clausthalite (PbSe),poubaite ( $PbBi_2Se_2Te_2$ ),petzite ( $Ag_3AuTe_2$ ) などの Ag, Au, Pb, Bi, Te, Se 鉱物を含んでいる (Fig. 1-a).本鉱山産の goldfieldite は銅の割合が高く,

テルル以外の半金属についてはアンチモンに富み砒素を欠く(Table 2). これはテルル含有量が低い時は tetrahedrite から tennantite までの広い組成領域に分布している事と対照的である. Trudu and Knittel(1998)は、世界の代表的な産地の goldfieldite-tetrahedrite-tennantite 系鉱物の組成における As/Sb 比はそれぞれの産地毎に一定の範囲内に分布し、テルル固溶量が増加しても変化しないとした. 一方、本鉱山の goldfieldite の As/Sb 比は tetrahedrite-tennantite 系鉱物が示す As/Sb 比にくらべて小さい値を示す(Fig. 2).

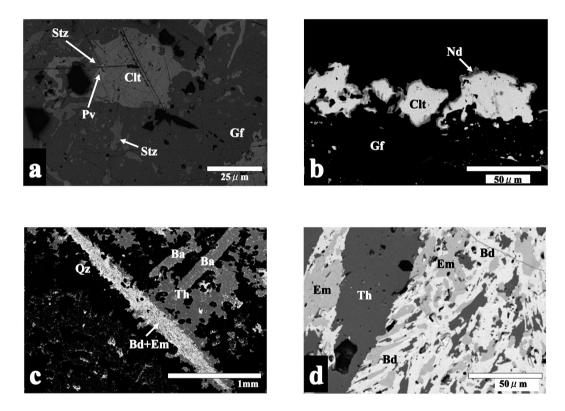


Fig. 1. Backscatterd SEM images of several minerals from the Teine mine.

(a) Clausthalite, poubaite, and stetzite in goldfieldite grain.
(b) Clausthalite and naumannite in goldfieldite grain.
(c),(d) Bismuthinite derivatives and emplectite.
(e) Bismuthinite derivatives. Double figures after 'Bd' indicate aikinite numbers.
(f) Cupropavonite and tetrahedrite.
(g) Bithmus minerals.
(h) Rhodochrosite and krautite.
(h) Korotnigite.

Ba:barite, Bd:bismuthinite derivatives, Clt:clausthalite, Cpv:cupropavonite, Em:emplectite, Ga:galena, Gf:goldfieldite, Hr:hodrushite, Kg:koritnigite, Kr:krautite, N-As:native arsenic, Nd:naumannite, Pv:poubaite, Qz:quartz, Rg:realgar, Rh:rhodchrosite, Stz:stuetzite, Td:tetradymite, Th:tetrahedrite, Tet:tetrahedrite, Tel:tellurobismuthite,

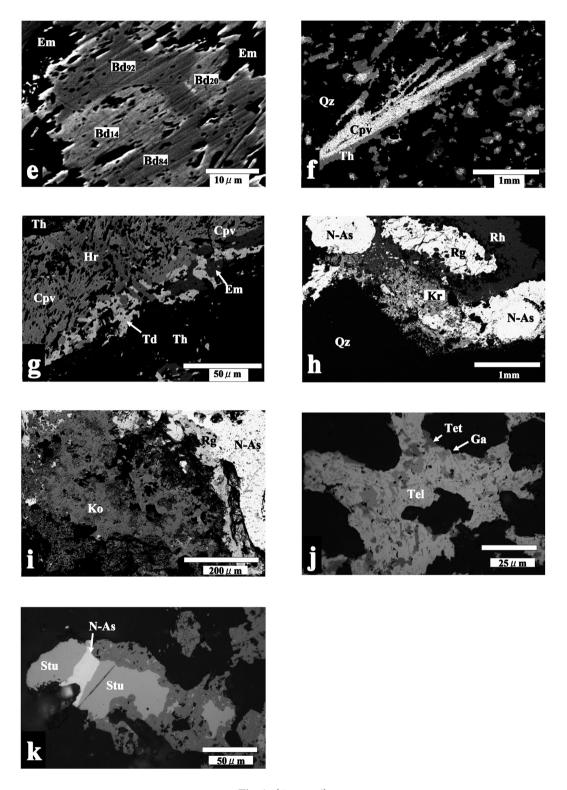
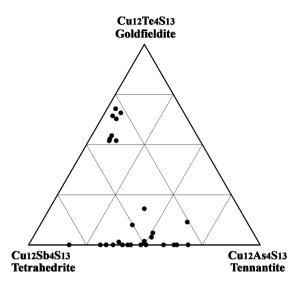


Fig. 1. (Continued)



 $\textbf{Fig. 2.} \ \, \textbf{Goldfieldite, tetrahedrite and tennantite compositions in the system} \ \, \textbf{Cu}_{12}\textbf{Te}_{4}\textbf{S}_{13}-\textbf{Cu}_{12}\textbf{Sb}_{4}\textbf{S}_{13}-\textbf{Cu}_{12}\textbf{As}_{4}\textbf{S}_{13}.$ 

Table 2. Chemical composition of Goldfieldite

				Golds	fieldite			
wt%	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	43.63	45.91	44.75	45.59	44.36	44.32	43.98	43.94
Ag	1.57	0.20	1.15	0.39	0.89	0.93	0.95	0.70
Au	0.00	0.17	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
F	0.21	0.08	0.02	0.03	0.01	0.02	0.00	0.00
Zn	0.35	0.19	0.06	0.08	0.09	0.01	0.04	0.08
As	2.03	1.55	1.46	1.48	1.18	1.22	0.67	0.73
Sb	10.03	11.13	10.65	10.25	8.92	7.83	8.21	8.94
Pb	0.78	0.07	0.06	0.00	0.00	0.11	0.09	0.02
Bi	0.62	0.87	0.74	0.80	0.87	0.71	0.97	0.87
S	22.69	24.11	23.21	23.72	23.37	23.67	23.79	22.94
Se	1.93	1.40	0.90	1.09	1.54	1.93	1.65	2.09
Te	15.08	15.42	15.34	15.86	19.09	19.88	20.53	19.19
total	98.94	101.10	98.34	99.29	100.42	100.63	100.88	99.50
			Atomic	proportions	based on S+	Se = 13		
Cu	12.20	12.21	12.45	12.38	12.13	11.89	11.80	12.12
Ag	0.26	0.03	0.19	0.06	0.14	0.15	0.15	0.11
Au	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Fe	0.07	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.10	0.05	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.02
Pb	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
Bi	0.05	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06	0.08	0.07
As	0.48	0.35	0.35	0.34	0.27	0.28	0.15	0.17
Sb	1.46	1.54	1.55	1.45	1.27	1.10	1.15	1.29
Te	2.10	2.04	2.13	2.14	2.60	2.66	2.74	2.63
S	12.57	12.70	12.80	12.76	12.66	12.58	12.64	12.54
Se	0.43	0.30	0.20	0.24	0.34	0.42	0.36	0.46

#### Poubaite (ポウバ鉱) PbBi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>

金属光沢クリーム白色,反射多色性強い,他形で粒径は 30  $\mu$ m 以下.Goldfieldite 内で clausthalite と共生している(Fig. 1-a).Cech and Vavrin(1978)によりチェコの熱水性鉱床である Oldríchov 鉱山から初めて報告された鉱物で,原産地の他には Zdenek et al.(1987)によってカナダの熱水性ウラン鉱床である Otish 鉱山での産出が報告されている.Shikazono et al.(1990)には河津鉱山,須崎鉱山からの産出を報告しているが詳細は不明である.分析値が得られたものとしては手稲鉱山は世界で三例目の産出となる(Table 3).Cech and Vavrin(1978)は Oldrichov 鉱山産 poubaite の組成はおよそ PbBi<sub>2</sub>(Se<sub>2.0</sub>Te<sub>1.4</sub>S<sub>0.6</sub>)  $\Sigma$ 4 であり理想式は PbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> であるとした.しかし,Zdenek et al.(1987)は Otish 鉱山からおよそ PbBi<sub>2</sub>(Te<sub>1.9</sub>Se<sub>1.7</sub>Se<sub>0.4</sub>)  $\Sigma$ 4 の組成を持つ鉱物の産出を記載し poubaite の理想式を PbBi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> とする説を唱えた.これまで poubaite の記載例はこの二例しかなく結論が得られていないが,手稲鉱山産 poubaite の組成はおよそ PbBi<sub>2</sub>(Te<sub>2.0</sub>Se<sub>1.9</sub>So<sub>1.1</sub>)  $\Sigma$ 4 であり,Zdenek の理想式 PbBi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> と良く一致する(Fig. 3).

## Clausthalite (方セレン鉛鉱) PbSe

金属光沢青灰色,他形で粒径は $50 \mu m$ 程度. Galena のセレン置換体である (Table 3). Gold-fieldite 内で poubaite と複雑に共生している (Fig. 1-a). quartz と接触する外縁には naumannite が見られる (Fig. 1-b). 実験式はおよそ ( $Pb_{0.93}Bi_{0.03}$ ) $_{0.96}$ ( $Se_{0.89}S_{0.07}Te_{0.04}$ ) $_{1.00}$ である.

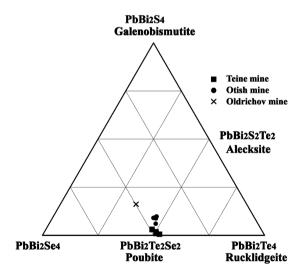


Fig. 3. Poubaite compositions in the system PbBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-PbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>.
Poubite compositions from Otish mine (Zdenek et al.,1987), Oldrichov mine (Cech and Vavrin, 1978) and Teine mine (this study) are ploted.

		Poul	baite		Claus	thalite
wt%	1	2	3	4	1	2
Cu	0.91	0.40	0.34	0.45	0.23	0.67
Ag	0.27	2.21	0.23	0.24	0.51	0.74
Sb	1.13	1.13	0.87	0.96	0.00	0.03
Pb	14.66	14.18	15.82	17.92	65.77	67.19
Bi	41.58	39.44	41.34	39.87	4.39	2.19
S	0.22	0.12	0.07	0.37	0.94	0.73
Se	14.49	14.34	14.10	15.26	24.37	24.41
Te	24.59	24.34	25.44	24.04	2.56	1.94
total	97.87	96.22	98.23	99.12	98.81	97.93
	Atomic	proportions b	pased on S+S	Se = 13	Se+S+	Te = 1.0
Cu	0.15	0.07	0.06	0.07	0.01	0.03
Ag	0.03	0.22	0.02	0.02	0.01	0.02
Sb	0.10	0.10	0.08	0.08	0.00	0.00
Pb	0.74	0.73	0.80	0.88	0.89	0.93
Bi	2.08	2.01	2.08	1.94	0.06	0.03
S	0.07	0.04	0.02	0.12	0.08	0.07
Se	1.92	1.93	1.88	1.97	0.86	0.89
Te	2.01	2.03	2.10	1.92	0.06	0.04

Table 3. Chemical compositions of poubaite and clausthalite

# Bismuthinite-derivatives (輝蒼鉛鉱 - アイキン鉱シリーズ) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - CuPbBiS<sub>3</sub>

Bismuthinite-derivatives の一般式は  $Cu_xPb_vBi_{8x}S_{12}$  ( $0 \le x + y \le 8$ ) (理想的には x = y) である. bismuthinite (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), aikinite (CuPbBiS<sub>3</sub>) を端成分とする CuPb → 2Bi の置換により, 11 種類の 独立した鉱物種が確認されている (Mozgova et al., 1990). それぞれの鉱物は bismuthinite, aikinite, krupkaite (CuPbBi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>) 構造のチェーンが秩序的に組み合わさることで各々独自のホモロガス構造を 形成する. 本邦における bismuthinite-derivatives の産出は bismuthinite, aikinite の両端成分が多くの ビスマス鉱床に認められる他、krupkaite が山口県の佐々並鉱山(渋谷、1991)や岐阜県の平瀬鉱山 (松原 and 宮脇, 2006) から報告されている. 本鉱山産 bismuthinite - derivatives は淡クリーム色, 他形で粒径は20 μm 以下である. Tetrahedrite 中で emplectite と複雑に共生し全体で2 mm 程度の 針状集合をなしている (Fig. 1-c, d, e). Bismuthinite - derivatives の組成は一般に aikinite 成分の百分 率を用いた aikinite ナンバー(nak)を用いて表される(Table 4). すなわち上記一般式を用いて  $n_{aik}=25(x+y)/2$  である. 本鉱山産 bismuthinite-derivatives の組成は  $n_{aik}=95{\sim}10$  までの広い範 囲にわたるが、特に friedrichite 組成周辺 (naik = 68~94), 及び lindstromite 組成周辺 (naik = 67  $\sim$ 56) に集中し、gladite から pekoite までの組成  $(n_{aik}=33\sim11)$  を特徴的に欠く (Fig. 4). 広い 組成範囲の bismuthinite - derivatives を産する鉱山は本鉱山の他にオーストリアの Felbertal 鉱山が ある (Topa *et al.*, 2003). Felbertal 鉱山産 bismuthinite - derivatives は n<sub>aik</sub> = 95~3 までの範囲に分 布するが、手稲鉱山同様に gladite から pekoite までの組成を欠く. Springer (1971) の合成実験による と, bismuthinite - derivatives は 500℃以上で完全固溶体をなすが, 浅熱水性鉱床のような低温域 では秩序化に伴い不混和領域の発生する事がこれら2つの産地のデータから推測される.

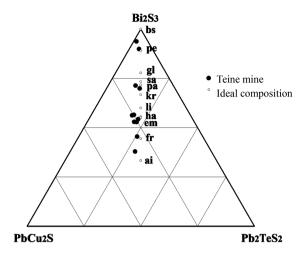


Fig. 4. Bismuthinite derivatives compositions in the system Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>S-Pb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.
bs:bismuthinite, pe:pekoite, gl:gladite, sa:salzburgite, pa:paarite, kr:krupkaite, li:lindstromite, em:emilite, ha:hammarite, fr:friedrichite, ai:aikinite.

Table 4. Chemical compositions of bismuth-aikinite series.

			:	-	Bismuthir	nite-Aikin	ite series	:			
wt%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cu	1.27	1.51	4.68	4.39	7.48	7.72	7.37	8.22	7.90	9.38	11.23
Ag	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
Au	0.05	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F	0.00	0.06	0.02	0.02	0.01	0.05	0.01	0.00	0.02	0.03	0.06
Zn	0.12	0.07	0.02	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.16	0.29	0.30	0.33	0.27	0.11	0.12	0.18	0.10	0.11	0.07
Pb	1.09	3.62	11.03	13.54	18.45	17.72	21.64	21.01	22.04	27.18	31.11
Bi	78.41	76.96	65.70	65.17	56.06	55.60	54.63	54.18	53.94	48.54	41.64
S	19.19	19.25	18.98	18.39	18.20	17.95	17.86	17.81	17.80	17.74	17.18
Se	0.32	0.33	0.24	0.22	0.34	0.59	0.64	0.69	0.49	0.40	0.33
Te	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00
total	100.68	102.13	101.00	102.09	100.96	99.74	102.28	102.13	102.29	103.38	101.73
					proportions						
Cu	0.40	0.47	1.48	1.43	2.47	2.57	2.46	2.75	2.66	3.17	3.93
Ag	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Au	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
Zn	0.04	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.03	0.05	0.05	0.06	0.05	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01
Pb	0.10	0.35	1.07	1.35	1.87	1.81	2.22	2.15	2.27	2.82	3.34
Bi	7.47	7.31	6.34	6.45	5.63	5.63	5.55	5.51	5.52	4.99	4.43
S	11.92	11.92	11.93	11.86	11.91	11.84	11.83	11.81	11.87	11.89	11.91
Se	0.08	0.08	0.06	0.14	0.09	0.16	0.17	0.19	0.13	0.11	0.09
Te	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00

# Cupropavonite (カプロパボン鉱) AgCu<sub>2</sub>PbBi<sub>5</sub>S<sub>10</sub>

青灰色で金属光沢を示す. tetrahedrite 中で 1 mm 程度の針状結晶をなし (Fig. 1-f), 内部に emplectite, tetradymite, hodrushite などのビスマス鉱物を含む (Fig. 1-g). Karup-Moller (1972) によってアメリカの Alaska 鉱山から発見された鉱物で、本邦においては手稲鉱山が初の産出である. Alaska 鉱山産 cupropavonite の組成式は Ag<sub>1.0</sub>Cu<sub>1.8</sub>Pb<sub>1.2</sub>Bi<sub>5.0</sub>S<sub>10</sub> (Karup-Moller and Makovicky, 1979)、本鉱山産 cupropavonite の EPMA 分析による平均組成は Ag<sub>1.1</sub>Cu<sub>2.06</sub>Pb<sub>0.75</sub>Bi<sub>4.94</sub>(S<sub>8.73</sub>Se<sub>1.30</sub>)<sub>Σ10</sub> でやや鉛に乏しい値を示す (Table 5). Cupropavonite については微小部 XRD による分析も行ったところ、Karup-Moller (1972) の観測結果と良く一致する 3.468 Å (41), 2.971 Å (76), 2.859 Å (100), 2.020 Å (97) の 4 本の回折線を確認した.

	I	Hodrushite	)	Cupropavonite							
wt%	1	2	3	1	2	3	4	5	6		
Cu	11.38	11.39	11.21	7.07	7.04	7.21	7.01	7.20	7.38		
Ag	3.57	3.62	3.65	4.81	7.41	5.79	7.02	7.35	6.51		
Pb	0.84	1.10	1.02	7.44	8.82	8.35	8.76	9.15	8.58		
Bi	62.65	62.89	62.95	58.06	54.03	56.52	55.57	57.10	56.83		
S	17.06	16.71	17.51	14.96	15.79	15.35	15.36	15.21	14.93		
Se	3.93	4.05	4.00	5.93	5.20	4.76	5.16	5.41	5.45		
Te	0.12	0.12	0.24	0.46	0.55	0.54	0.45	0.50	0.52		
total	99.66	99.92	100.60	98.77	99.16	98.59	99.45	101.98	100.25		
	S + S	Se + Te	= 22			S + Se +	Te = 10				
Cu	6.76	6.88	6.48	2.04	2.03	2.08	2.02	2.08	2.13		
Ag	1.25	1.29	1.24	0.82	1.26	0.98	1.19	1.25	1.11		
Pb	0.15	0.20	0.18	0.66	0.78	0.74	0.78	0.81	0.76		
Bi	11.32	11.55	11.07	5.09	4.74	4.96	4.88	5.01	4.99		
S	20.09	20.00	20.07	8.56	9.03	8.78	8.78	8.70	8.56		
Se	1.88	1.97	1.86	1.38	1.21	1.11	1.20	1.26	1.27		
Te	0.04	0.03	0.07	0.07	0.08	0.08	0.06	0.07	0.07		

Table 5. Chemical compositions of hodrushite and cupropavonite

#### Hodrushite (ホドルス鉱) Cu<sub>8</sub>Bi<sub>12</sub>S<sub>22</sub>

淡褐色で金属光沢を示す。他形で  $30~\mu m$  程度の結晶が Cupropavonite の針状結晶中に稀に認められる。Cupropavonite 内に産する他のビスマス鉱物が cupropavonite の針状結晶に沿って分布するのに対し、hodrushite のみ針状結晶を横切って産している(Fig. 1-g)。 Kodera *et al.*(1970)によってチェコの Rosalia 鉱山から発見された鉱物で、原産地の他にはオーストリアの Felbertal 鉱山 (Topa *et al.*、2003)からの産出が知られている。本邦においては手稲鉱山が初の産出である。各鉱山産 hodrushite の組成は Rosalia 鉱山産が  $Cu_{8.1}Fe_{0.3}Bi_{0.3}S_{22}$ , Felbertal 鉱山が  $(Cu_{7.5}Fe_{0.5}Ag_{0.4})_{2.8.4}$  ( $Bi_{11.5}Pb_{0.1})_{2.11.6}S_{22}$ ,手稲鉱山産の平均組成は  $(Cu_{6.8}Ag_{1.3})_{2.8.1}$  ( $Bi_{11.5}Pb_{0.2})_{2.11.7}$  ( $S_{20.1}Se_{1.9})_{2.22}$  で他鉱山産のものと比べると銀に富んでいる(Table 5)。

# Tetradymite (テルル蒼鉛鉱) Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S

銀灰色で金属光沢を示す. 他形で粒径は  $20~\mu m$  程度. Cupropavonite の針状結晶の外縁で emplectite と共生している (Fig. 1-g). 日本のビスマス・テルル鉱床ではもっとも普通な鉱石鉱物の ひとつだが,手稲鉱山に見られる tetradymite は極少量である. EPMA 分析による平均組成は  $Bi_{20}(Te_{17}S_{08}Se_{0.5})_{\Sigma 3}$  で,セレンの多いことが特徴的である.

#### Native-arsenic (自然砒) As

灰白色で金属光沢,反射多色性は明瞭である。中心に quartz を含む 3 mm 程度の球状のコロフォーム組織を示す (Fig. 1-h). 稀に内部に bournonite や自形の tetrahedrite を含む。極めて純粋であり,他の元素の含有はほぼ認められなかった。砒素の単体は native arsenic のほかに arsenolamprite 及び pararsenolamprite が知られているが,XRD 分析結果によると,本鉱石中にはこれら native arsenic の多形は認められない。

#### Krautite (クラウト鉱) MnAsO<sub>3</sub> (OH) (H<sub>2</sub>O)

白色の粘土状で 200  $\mu$ m 程度の塊をなし、native arsenic 及び realgar と接触する rhodchrosite を原鉱物として二次的に産する (Fig. 1-h; Table 6). Krautite は Fontan *et al.* (1975) によってルーマニアの Nagyág 鉱山から報告されて以来,天然での産出が報告されていない鉱物で,手稲鉱山産の本鉱は本邦初,世界で二例目の記載となる.Krautite については微小部 XRD による同定も行い,Catti *et al.* (1979) の示した XRD データ(最強線 d=7.978 Å)に対して d=7.965 Åの回折線だけが確認できた.

					Krau	ıtite				
wt%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	ideal
MnO	33.65	31.96	32.08	33.56	33.57	29.95	30.23	32.14	33.00	33.33
FeO	1.56	2.18	1.87	1.25	1.24	0.71	0.68	1.35	0.00	
ZnO	1.35	1.41	1.93	0.58	0.76	2.87	1.55	1.49	0.00	
$As_2O_5$	52.44	52.13	51.97	52.47	51.39	53.41	53.07	52.41	53.70	53.99
$H_2O^*$	11.00	12.32	12.15	12.14	13.04	13.06	14.47	12.61	13.30	12.68
					Total oxy	gen = 6				
Mn	1.08	0.97	0.98	1.03	0.99	0.89	0.84	0.97	0.97	
Fe	0.05	0.07	0.06	0.04	0.04	0.02	0.02	0.04	0.00	
Zn	0.04	0.04	0.05	0.02	0.02	0.07	0.04	0.04	0.00	
Mn+Fe+Zn	1.17	1.18	1.09	1.09	1.05	0.98	0.90	1.05	0.97	1.00
As	1.04	0.98	0.98	0.99	0.93	0.98	0.92	0.97	0.97	1.00
Н	2.79	2.95	2.93	2.93	3.02	3.04	3.18	2.98	3.06	3.00

Table 6. Chemical composition of Krautite

<sup>\*</sup> Calculated by difference

# Koritnigite (コリトニグ石) ZnAsO<sub>3</sub> (OH) (H<sub>2</sub>O)

白色の粘土状で 200  $\mu$ m 程度の塊をなす。クラウト石同様に native arsenic 周辺に産する (Fig. 1-i). Koritnigite は Keller et al. (1979) によってナミビアの Tsumeb 鉱山から発見された鉱物で,これまでにドイツ,チェコなどから十例ほどの産出報告がなされてきた。日本における産出報告はこれまでに無く,本鉱山産が本邦初産である。二次鉱物と思われるが,原鉱物は残されておらず不明である。本鉱石中で亜鉛を含む鉱物は zincian tetrahedrite と sphalerite が極わずかに確認されるのみである。本鉱山産 koritnigite は亜鉛の 10%程度がマンガンによって置換されているが (Table 7),同一構造のマンガン置換体である krautite と固溶体を示すような連続的な組成変化は観察されない (Fig. 5).

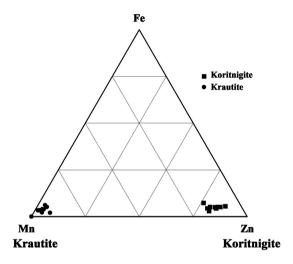


Fig. 5. Krautite and Koritnigite compositions in the system  $FeAsO_3(OH)(H_2O)-MnAsO_3(OH)(H_2O)-ZnAsO_3(OH)(H_2O)$ .

					Koritr	nigite				
wt%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	ideal
MnO	3.94	3.14	3.57	5.06	5.28	2.47	4.79	5.12	3.86	
FeO	1.61	1.77	1.68	1.52	2.51	1.89	1.79	0.96	1.44	
ZnO	30.66	32.02	31.79	29.43	28.71	34.06	30.80	29.41	30.76	36.44
$As_2O_5$	52.15	52.52	51.98	52.43	53.42	50.61	51.57	54.03	52.79	51.46
$\mathrm{H_2O}^{\boldsymbol{*}}$	11.64	10.55	10.98	11.56	10.08	10.97	11.05	10.48	11.15	12.10
					Total oxy	gen = 5				
Mn	0.13	0.11	0.12	0.16	0.18	0.08	0.16	0.18	0.13	
Fe	0.05	0.06	0.06	0.05	0.09	0.06	0.06	0.03	0.05	
Zn	0.86	0.94	0.91	0.82	0.86	0.98	0.88	0.89	0.88	
Mn + Fe + Zn	1.04	1.11	1.07	1.03	1.13	1.12	1.10	1.10	1.06	1.00
As	1.03	1.09	1.06	1.03	1.14	1.03	1.05	1.17	1.07	1.00
H	2.94	2.80	2.86	2.93	2.74	2.85	2.86	2.74	2.88	3.00

Table 7. Chemical composition of koritnigite

<sup>\*</sup> Calculated by difference

# Geigerite (ガイガー石) Mn<sub>5</sub>(AsO<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O

白色の粘土状で 200 μm 程度の塊をなす. Krautite 同様に native arsenic 及び realgar と接触する rhodchrosite を原鉱物として二次的に産する (Table 8).

	Geigerite										
wt%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	ideal	
MnO	34.48	33.30	34.30	34.01	34.30	34.10	35.41	33.64	33.32	35.04	
$As_2O_5$	47.83	47.50	47.21	46.76	46.81	45.22	46.38	48.19	44.85	45.40	
$H_2O^*$	17.69	19.20	18.49	19.23	18.89	20.68	18.21	18.17	21.83	19.56	
					Total oxy	gen = 26					
Mn	5.04	4.75	4.95	4.86	4.93	4.78	5.15	4.87	4.59	5.00	
As	4.31	4.18	4.21	4.12	4.15	3.92	4.16	4.31	3.82	4.00	
Н	20.37	21.59	21.05	21.66	21.39	22.86	20.88	20.73	23.73	22.00	

Table 8. Chemical composition of geigerite

## Tellurobismuthite (テルル蒼鉛鉱) Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

石英の粒間を埋めるような産状で tetrahedrite や galena と密接に伴う. 反射顕微鏡下では僅か に桃色がかった白色を示し、明瞭な異方性がある. 顕微鏡下では区別できないが、EPMA による

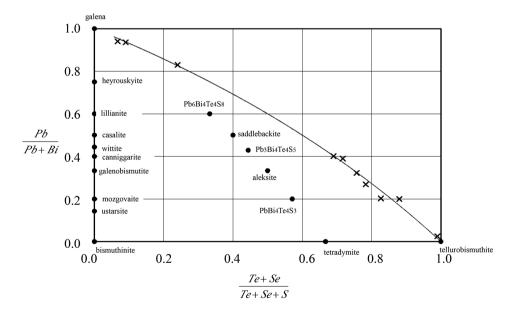


Fig. 6. Compositional plot in terms of Pb/(Pb+Bi) versus (Te+Se)/(Te+Se+S) for Pb-Bi-Te-S phases in Teine mine. Ideal compositions of Pb-Bi-Te-S minerals and hypothetical compositions reported by Cook et al. (2007) are also ploted in comparison.

<sup>\*</sup> Calculated by difference

Galena

2.94

0.20

2.73

0.27

0.45

2.28

0.72

0.17

2.80

0.20

化学組成値が連続的に変化し、BiとTeの量が減少するにしたがってPbとSの量が増加する、 分析結果を共存する galena と共に示した (Table 10). Cook et al. (2007) は galena-tetradymite 間 に PbS と Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S 比の異なる一連の組成比を持つ鉱物を報告し、横軸 (Te+Se)/(Te+Se+S), 縦 軸を Pb/(Pb+Bi) としてプロットして、その組成について論じている (Fig. 6). これらの化学式 をn(PbS)·2(Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S) と示すと, n = 0~7の値となり, n = 2の時が aleksite, n = 4の時が saddlebackite に相当し、この様な組成のホモロガスな鉱物の可能性を示した。また、グラフの v 軸 上にはこれまで知られている galena-bismuthinite( $PbS-BisS_0$ ) 系の鉱物がプロットされる. この グラフに手稲鉱山産 tellurobismuthite 及び共存する galena の分析値をプロットし、PbS と Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> とが連続的に固溶した場合の組成変化を実線で示した。組成は両端成分の混合した場合の曲線上に 乗っているが、特定の組成比の点の周囲に集中するような傾向は見られない。 粉末 X 線回折デー タが得られていないので、PbSと Bi₂Te₃とが中間化合物を作っているのか、あるいは PbS 成分 が固溶されているのかについては判断できないが、galena-tellurobismuthite系にも bismuthiniteaikinite 系の様なホモロガス構造の中間化合物が存在する可能性がある.

2 6 7 1 3 wt% 1 3 4 5 2 0.15 0.18 0.09 0.10 0.18 0.07 0.14 1.05 0.05 0.09 Cu 0.41 0.35 0.83 4.52 0.26 0.17 0.26 0.22 0.03 0.25 Ag Au 0.00 0.00 0.52 0.00 0.00 0.00 0.00 0.45 0.00 0.00 Sb 0.56 0.58 0.43 0.64 0.51 0.38 0.39 0.18 0.04 0.49 Pb 1.27 11.29 14.33 18.89 24.48 79.21 75.80 11.34 23.7264.79 45.03 36.87 Bi 49.79 44.71 39.41 39.67 37.34 13.41 5.37 4.82 S 0.10 1.40 2.01 2.52 2.91 3.39 3.78 10.40 11.38 12.14 Те 45.97 40.36 38.25 36.45 36.04 34.15 33.36 13.05 4.49 3.49 98.15 98.05 102.57 100.65 total 99.10 98.24 98.37 99.25 99.32 98.04 Te+S=3Te+S=3Cu 0.01 0.01 0.02 0.02 0.01 0.01 0.02 0.01 0.02 0.12 0.03 0.03 0.06 0.35 0.02 0.01 0.02 0.01 0.00 0.02 Ag Au 0.00 0.00 0.02 0.00 0.00 0.00 0.00 0.02 0.00 0.00 0.03 Sb 0.04 0.04 0.03 0.04 0.02 0.03 0.01 0.00 0.03 0.73 2.20 2.70

Table 9. Chemical composition of tellurobismuthite and galena

Tellurobismuthite

Pb

Bi

S

Те

0.05

1.97

0.03

2.97

0.45

1.80

0.36

2.64

0.45

1.77

0.52

2.48

0.57

1.55

0.65

2.35

#### Ⅳ. ま لح 8

1.53

0.73

2.27

0.92

1.44

0.85

2.15

0.93

1.39

0.93

2.07

手稲鉱山鉱石全般について産出鉱物種を EPMA 及び XRD により検討した結果,これまでに知ら れていた53鉱物に加え新たに16種の鉱物を記載した(Table 1). 特に, cupropavonite, hodrushite, koritnigite, krautite, poubaite は,手稲鉱山産が本邦初産となる.また,terullobismuthite は PbS 成分量が大きく変化し,galena-terullobismuthite 間にも中間化合物が存在する可能性を示した.これほどまでに多種の鉱物を産する鉱山は極めて稀である.このような多彩な鉱石や希産鉱物をもたらす原因は,鉱化の中心からの水平的,垂直的距離の変化による分化,もしくは鉱化作用の繰り返しなどが可能性として挙げられるが,テルル鉱石における poubaite, naumannite, clausthalite などの希産鉱物が銅鉱石とテルル鉱液の接触によって形成されるなどの点から鉱化作用の繰り返しが多様性の一因となった事を示している.

謝辞 本研究には北海道大学総合博物館所蔵の鉱石試料を用いました。EPMA 分析および研磨片 作成でお世話になった北海道大学の池田昌隆技官,松本亜希子技官,野村秀彦技官,中村晃輔技官 に深く感謝したします。

#### 引用文献

Catti, M., Franchini-Angela, M. 1979. Krautite, Mn(H<sub>2</sub>O)(AsO<sub>3</sub>OH) crystal structure, hydrogen bonding and relations with haidingerite and pharmacolite. Am. Mineral., 64, 1248-1254.

Cech, F. and Vavrin, I. 1978. Poubaite, PbBi<sub>2</sub>(Se,Te,S)<sub>4</sub>, a new mineral. N. Jb. Min. Mh., 9-19.

Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Stanley, C.J., Paar, W.H. And Sundblad, K. 2007. Compositional Data for Bi-Pb telluro-sulfides, *Canadian Mineralogist*, 45, 417-435.

Fontan, F., Orliac, M. and Permingeat, F. 1975. Krautite (MnHAsO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) a new mineral species. *Bulletin de la Societe Française de Mineralogie et de Cristallographie*, 98, 79–84.

原田準平・針谷宥. 1984. 北海道鉱物誌. 北海道立地下資源調査所.

市村賢一. 1956. 鉱床学の進歩. 手稲鉱山, 468-469. 冨山房.

伊藤俊彦、1969、手稲鉱山の地質鉱床、北海道鉱山学会誌、25、30-37、

Karup-Moller, S. .1972. New data on pavonite, gustavite, and some related sulfosalt minerals. *N. Jb. Min. Abh.*, 117, 19–38.

Karup-Moller, S. and Makovicky, E. 1979. On pavonite, cupropavonite, benjaminite and "oversubstituted" gustavite. *Bulletin de Mineralogie*, 102, 351-67.

Keller, P., Hess, H., Suesse, P., Schnorrer, G. and Dunn, P.J. 1979. Koritnigite, Zn[H<sub>2</sub>O|HOAsO<sub>3</sub>], a new mineral from Tsumeb, South West Africa. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 26, 51–58.

Kodera, M., Kupcik, V. and Makovicky, E. 1970. Hodrushite-a new sulfosalt. Mineral. Mag., 37, 641-648.

松原聡・宮脇律郎、2006、本産鉱物型録、東海大学出版社、

松原聡・宮脇律郎・名倉満雄. 2003. 北海道手稲鉱山産リシェルスドルフ石, 日本岩石鉱物鉱床学会学術講演会 講演要旨集, p46.

三浦貴生・松枝大治. 2013. 西南北海道手稲鉱床における浅熱水性多金属鉱化作用の特性, 資源地質学会第63回年会学術講演会要旨集

Mozgova, N. N., Nenasheva, S. N., Chistyakova, N. I., Mogilevkin, S. B. and Sivsov, A. V. 1990. Compositional fields of minerals in the bismuthinite-aikinite series. *N. Jb. Min. Mh.*, 35-45.

中本明. 1954. 手稲鉱山の鉱床と下部探査について. 北海道鉱山学会誌, 10, 179-181.

中本明・野本健吉・伊藤俊彦・佐藤寿一・前田寛之. 1970. 手稲鉱床見学会資料. 日本鉱山地質学会北海道支部・ 日本鉱業会北海道支部.

大橋鉄雄. 1933. 北海道手稲鉱山付近の地質及び鉱床について、北海道大学卒業論文(手記)

渋谷五郎. 1991. 山口県鉱物誌. 山口県鉱物誌出版会

- Shikazono, N. Nakata, N. and Shimizu, M. 1990. Geochemical, Mineralogic and Geologic Characteristics of Se- and Te-bearing epithermal Gold Deposits in Japan. *Mining Geology*, 40, 337-335.
- Shimizu, M., Kato, A., Matsubara, S., Criddle, A. J. and Stanley, C. J. 1993. Watanabeite, Cu<sub>4</sub>(As,Sb)<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, a new mineral from the Teine mine, Sapporo, Hokkaido, Japan. *Mineral. Mag.*, 57, 643-649
- Springer, G. 1971. The synthetic solid-solution series Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-BiCuPbS<sub>3</sub> (Bismuthinite-aikinite) . N. Jb. Min. Mh. 19-24.
- 杉本良也. 1952. 手稲鉱山の地質並びに三山・黄金沢両鉱床の鉱物組成とその共存関係について. 岩石鉱物鉱床 学会誌, 36, 72-84.
- 杉本良也。1953.5 万分の1 地質図幅説明書 銭函(札幌-第20号), 北海道地下資源調査所
- Topa, D., Makovicky, E. And Balic-Zunic, T. 2003. Crystal structures and crystal chemistry of members of the cuprobismutite homologous series of sulfosalts. *Can. Minr.*, 41, 1481–1501.
- Trudu, A. G. and Knittel, U. 1998. Crystallography, mineral chemistry and chemical nomenclature of goldfieldite, the tellurian member of the tetrahedrite solid-solution series. *Can. Miner.*, 36, 1115-1137.
- Zdenek, J., Paul, P. and Francois, R. (1987): The ore mineralogy of the Otish Mountains uranium deposit, Quebec Skippenite, Bi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Te, and watkinsonite, Cu<sub>2</sub>PbBi<sub>4</sub>(Se, S)<sub>8</sub>, two new mineral species. *Can. Miner.*, 25, 625–638.