



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北海道手稲鉾山産Te, Bi, As 鉾物
Author(s)	島倉, 広至; 三浦, 貴生; 浜根, 大輔 他
Citation	北海道大学地球物理学研究報告, 78, 19-35
Issue Date	2015-03-19
DOI	https://doi.org/10.14943/gbhu.78.19
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58239
Type	departmental bulletin paper
File Information	GBHU_78_p19-.pdf



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 Corporation

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 5km² 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, PbBi₂Se₂Te₂, 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, PbBi₂(Te_{2.0}Se_{1.9}S_{0.1})_{Σ4}, 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 2 km 南北 2.5 km 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。

Table 1. Mineral list from the Teine mine

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 ₂	1 2 3
4	Barite	BaSO ₄	1 2 3 6	39	Native arsenic	As	6
5	Bismuthinite	Bi ₂ S ₃	1 2 3	40	Native bismuth	Bi	1 4
6	Bismuthinite-derivatives	Bi ₂ S ₃ -CuPbBiS ₃	6	41	Native copper	Cu	1 2
7	Bornite	Cu ₃ FeS ₄	1 3	42	Native gold	Au	1 2

No.	Mineral Name	Chemical formula	Reference	No.	Mineral Name	Chemical formula	Reference
8	Bournonite	CuPbSbS ₃	6	43	Native silver	Ag	1
9	Calcite	CaCO ₃	1 2 3	44	Native tellurium	Te	1 2 6
10	Cerussite	PbCO ₃	2	45	Naumannite	Ag ₂ Se	6
11	Chalcanthite	CuSO ₄ ·5H ₂ O	6	46	Orpiment	As ₂ S ₃	1 2 3
12	Chalcocite	Cu ₂ S	1 2 3	47	Paratellurite	TeO ₂	2
13	Chalcopyrite	CuFeS ₂	1 2 3 6	48	Petzite	Ag ₃ AuTe ₂	1 2 6
14	Clausthalite	PbSe	6	49	Polybasite	(Ag, Cu) ₁₀ Sb ₂ S ₁₁	6
15	Covellite	CuS	2	50	Poubaite	PbBi ₂ Se ₂ Te ₂	6*
16	Cupropavonite	AgCu ₁₂ PbBi ₂ S ₁₀	6*	51	Proustite	Ag ₃ AsS ₃	1 2
17	Devilline	CaCu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3H ₂ O	4	52	Pyrrargyrite	Ag ₃ SbS ₃	1 2
18	Electrum	(Au, Ag)	3	53	Pyrite	FeS ₂	1 3 6
19	Emmonsite	Fe ₂ (TeO ₃) ₃ ·2H ₂ O	2 3	54	Quartz	SiO ₂	3 6
20	Emplectite	CuBiS ₂	1 2 3 4 6	55	Realgar	AsS	1 2 3 6
21	Enargite	Cu ₃ AsS ₄	1 2 3 5	56	Rhodochrosite	MnCO ₃	1 3 6
22	Famatinite	Cu ₃ SbS ₄	2	57	Richelsdorfite	Ca ₃ Cu ₃ SbCl(OH) ₆ (AsO ₄) ₄ ·6H ₂ O	5
23	Freibergite	(Ag, Cu, Fe) ₁₂ Sb ₂ S ₁₃	1 2	58	Rickardite	Cu ₇ Te ₅	1 2 3
24	Galena	PbS	1 2 3 6	59	Sphalerite	ZnS	1 2 3 6
25	Geigerite	Mn ₃ (AsO ₃ OH) ₂ (AsO ₄) ₂ ·10H ₂ O	6	60	Stibnite	Sb ₂ S ₃	1 2 3
26	Goethite	FeO(OH)	1	61	Stuetzite	Ag ₅ Te ₃	3 6
27	Goldfieldite	(Cu, Fe) ₁₂ (Te, Sb, As) ₈ S ₁₃	3	62	Sylvanite	AgAuTe ₄	1 2 3
28	Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1 2	63	Teineite	CuTeO ₃ ·2H ₂ O	1 2
29	Hakite	(Cu, Hg) ₁₂ (Sb, As) ₄ (Se, S) ₁₃	3 6	64	Tellurite	TeO ₂	1 2 6
30	Hematite	Fe ₂ O ₃	1 3	65	Tellurobismuthite	Bi ₂ Te ₃	6
31	Hessite	Ag ₂ Te	3	66	Tennantite	(Cu, Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	3 4 6
32	Hodrushite	Cu ₃ Bi ₁₂ S ₂₂	6*	67	Tetradymite	Bi ₂ Te ₂ S	6
33	Koritnigite	ZnAsO ₃ (OH)(H ₂ O)	6*	68	Tetrahedrite	(Cu, Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	1 3 4 5 6
34	Krautite	MnAsO ₃ (OH)(H ₂ O)	6*	69	Watanabeite	Cu ₄ (As, Sb) ₂ S ₅	4
35	Luzonite	Cu ₃ AsS ₄	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

試料には三ツ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 を随所を含む黒色 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 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 程度その他形の 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 100 μ m 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ヒ, 次豊ヒの鉱石であると推定される．

分析方法

鉱物組織の観察には反射顕微鏡を用い, 組成分析は波長分散型 X 線分析装置 JCMA-733 (以下 EPMA) を用いた．EPMA では, Cu, Ag, Au, Mn, Zn, Fe, As, Sb, Bi, Pb, S, Te, の 13 元素について必要に応じた組み合わせで定量分析を行った．測定条件は, 加速電圧 20 kv, ビーム径 1 μ m, 試料電流 2×10^{-8} A とし, 本邦新産鉱物を含む代表的な鉱物の分析結果を Table 2-9 に示した．また, 十分な大きさを持った鉱物については, 微小部 X 線回折装置 (以下 XRD) を用い同定した (Table 10)．X 線には Cu-k α を用い, 加速電圧は 30 kv, 電流は 100 mA, コリメーター径は 100 $\sim$ 50 μ m を用いた．

Ⅲ. 産 出 鉱 物

Goldfieldite (ゴールドフィールド鉱) $\text{Cu}_{12}(\text{Te}, \text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$

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 ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) 及び tennantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) 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), clausenthalite (PbSe), poubaite ($\text{PbBi}_2\text{Se}_2\text{Te}_2$), 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).

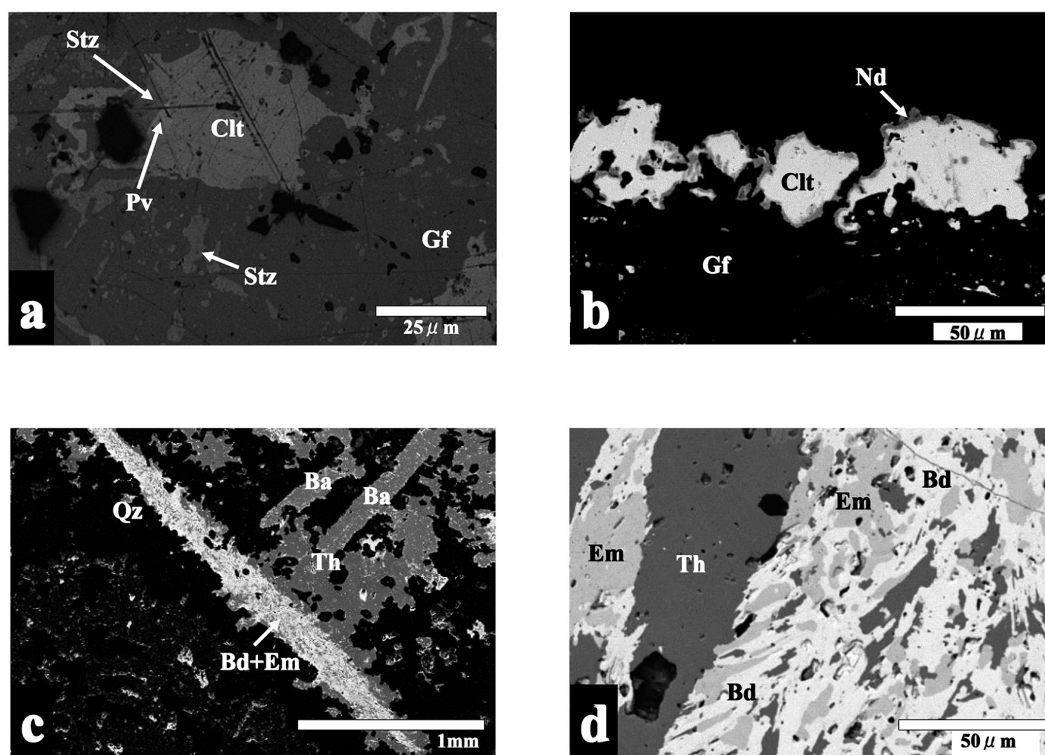


Fig. 1. Backscattered SEM images of several minerals from the Teine mine.

(a) Clausthalite, poubaitite, 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.

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:poubaitite, Qz:quartz, Rg:realgar, Rh:rhodochrosite, Stz:stuetzite, Td:tetradymite, Th:tetrahedrite, Tet:tetrahedrite, Tel:tellurobismuthite,

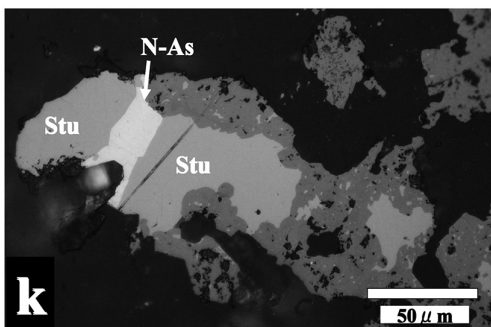
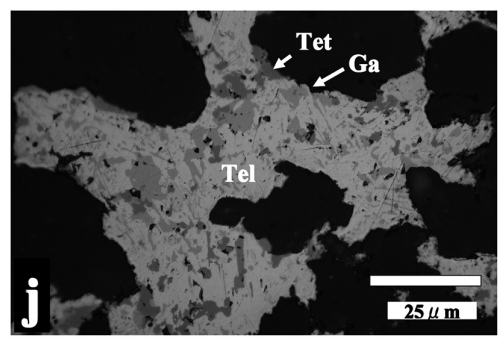
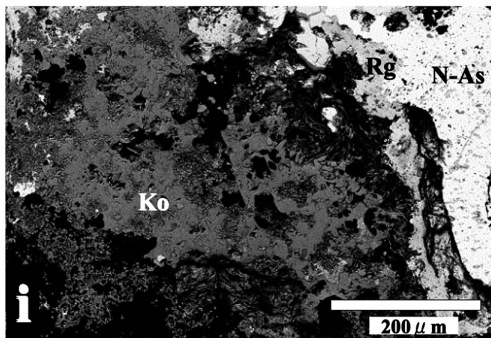
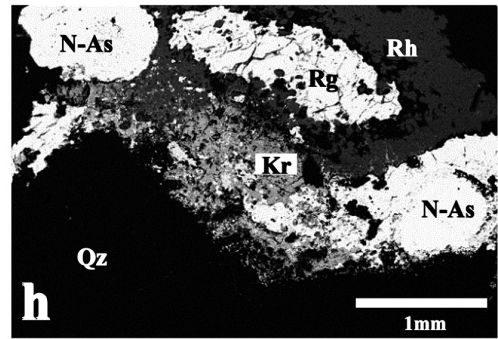
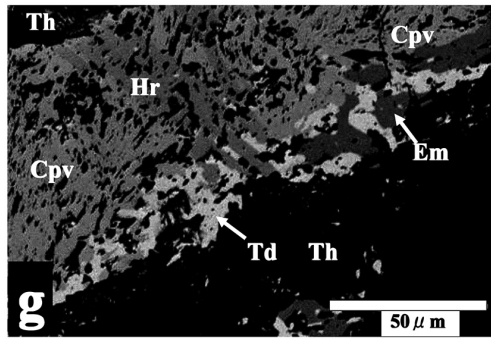
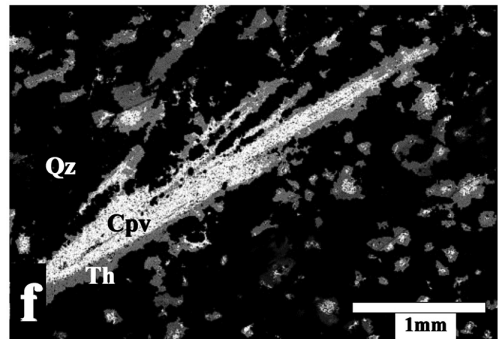
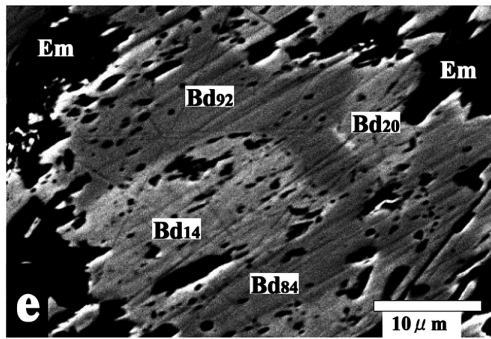


Fig. 1. (Continued)

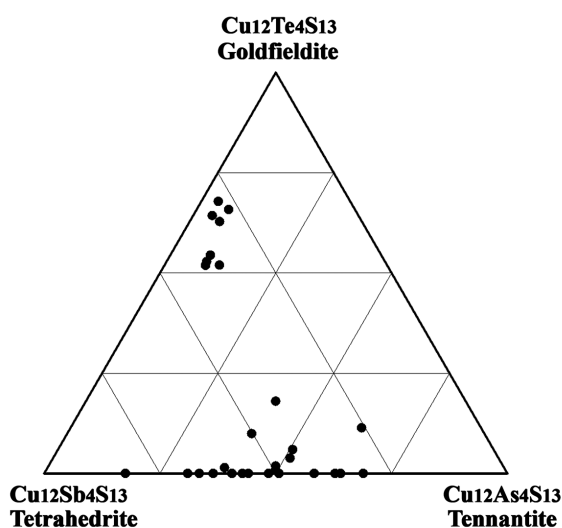


Fig. 2. Goldfieldite, tetrahedrite and tennantite compositions in the system $\text{Cu}_{12}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

Table 2. Chemical composition of Goldfieldite

wt%	Goldfieldite							
	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) $\text{PbBi}_2\text{Se}_2\text{Te}_2$

金属光沢クリーム白色，反射多色性強い，他形で粒径は 30 μm 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 Oldřichov 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 Oldřichov 鉱山産 poubaite の組成はおよそ $\text{PbBi}_2(\text{Se}_{2.0}\text{Te}_{1.4}\text{S}_{0.6})_{\Sigma 4}$ であり理想式は PbBi_2Se_4 であるとした．しかし，Zdenek *et al.* (1987) は Otish 鉱山からおよそ $\text{PbBi}_2(\text{Te}_{1.9}\text{Se}_{1.7}\text{Se}_{0.4})_{\Sigma 4}$ の組成を持つ鉱物の産出を記載し poubaite の理想式を $\text{PbBi}_2\text{Se}_2\text{Te}_2$ 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 $\text{PbBi}_2(\text{Te}_{2.0}\text{Se}_{1.9}\text{S}_{0.1})_{\Sigma 4}$ であり，Zdenek の理想式 $\text{PbBi}_2\text{Se}_2\text{Te}_2$ 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 μm 程度．Galena のセレン置換体である (Table 3)．Goldfieldite 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 $(\text{Pb}_{0.93}\text{Bi}_{0.03})_{0.96}(\text{Se}_{0.89}\text{S}_{0.07}\text{Te}_{0.04})_{1.00}$ である．

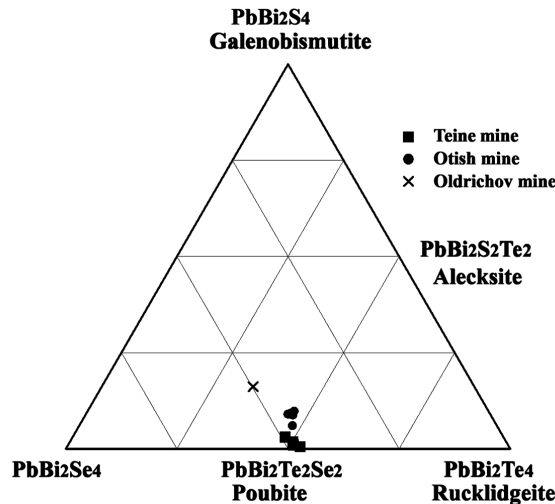


Fig. 3. Poubaite compositions in the system PbBi_2S_4 - PbBi_2Se_4 - PbBi_2Te_4 .

Poubaite compositions from Otish mine (Zdenek *et al.*, 1987), Oldřichov mine (Cech and Vavrin, 1978) and Teine mine (this study) are plotted.

Table 3. Chemical compositions of poubaite and clausenthalite

wt%	Poubaite				Clausenthalite	
	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 based on S+Se = 13						
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

Bismuthinite-derivatives (輝蒼鉛鉱 – アイキン鉱シリーズ) Bi_2S_3 - CuPbBiS_3

Bismuthinite-derivatives の一般式は $\text{Cu}_x\text{Pb}_y\text{Bi}_{8-x}\text{S}_{12}$ ($0 \leq x + y \leq 8$) (理想的には $x = y$) である。bismuthinite (Bi_2S_3), aikinite (CuPbBiS_3) を端成分とする $\text{CuPb} \rightarrow 2\text{Bi}$ 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 ($\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$) 構造のチェーンが秩序的に組み合わせることで各々独自のホモログス構造を形成する。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 $20 \mu\text{m}$ 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 (n_{aik}) を用いて表される (Table 4)。すなわち上記一般式を用いて $n_{\text{aik}} = 25(x + y)/2$ である。本鉱山産 bismuthinite-derivatives の組成は $n_{\text{aik}} = 95 \sim 10$ までの広い範囲にわたるが, 特に friedrichite 組成周辺 ($n_{\text{aik}} = 68 \sim 94$), 及び lindstromite 組成周辺 ($n_{\text{aik}} = 67 \sim 56$) に集中し, gladite から pekoite までの組成 ($n_{\text{aik}} = 33 \sim 11$) 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 $n_{\text{aik}} = 95 \sim 3$ 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°C 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。

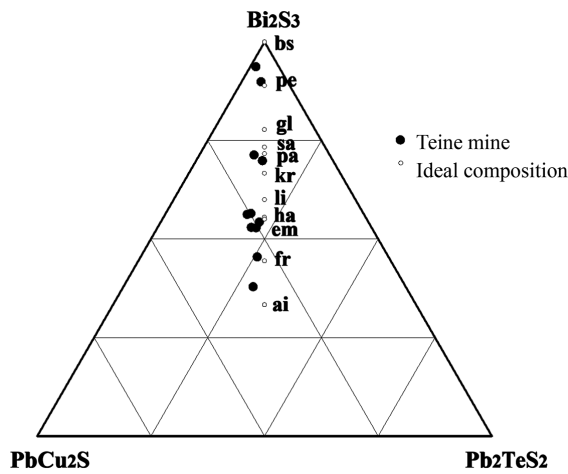


Fig. 4. Bismuthinite derivatives compositions in the system $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-Pb}_2\text{S}_2$.
bs:bismuthinite, pe:pekoite, gl:gladite, sa:salzburgite, pa:paarite, kr:krupkaite, li:lindstromite, em:emilite, ha:hammarite, fr:friedrichite, ai:aikinite.

Table 4. Chemical compositions of bismuth-aikinite series.

Bismuthinite-Aikinite 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
Atomic proportions based on S+Se+Te = 12											
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 (カプロパボン鉍) $\text{AgCu}_2\text{PbBi}_5\text{S}_{10}$

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 などのビスマス鉍物を含む (Fig. 1-g). Karup-Moller (1972) によってアメリカの Alaska 鉍山から発見された鉍物で, 本邦においては手稲鉍山が初の産出である. Alaska 鉍山産 cupropavonite の組成式は $\text{Ag}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{Pb}_{1.2}\text{Bi}_{5.0}\text{S}_{10}$ (Karup-Moller and Makovsky, 1979), 本鉍山産 cupropavonite の EPMA 分析による平均組成は $\text{Ag}_{1.1}\text{Cu}_{2.06}\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{4.94}(\text{S}_{8.73}\text{Se}_{1.30})_{\Sigma 10}$ 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.

Table 5. Chemical compositions of hodrushite and cupropavonite

wt%	Hodrushite			Cupropavonite					
	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 + 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

Hodrushite (ホドルス鉍) $\text{Cu}_8\text{Bi}_{12}\text{S}_{22}$

淡褐色で金属光沢を示す. 他形で 30 μm 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鉍物が 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 鉍山から発見された鉍物で, 原産地の他にはオーストリアの Felbertal 鉍山 (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鉍山が初の産出である. 各鉍山産 hodrushite の組成は Rosalia 鉍山産が $\text{Cu}_{8.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Bi}_{10.3}\text{S}_{22}$, Felbertal 鉍山が $(\text{Cu}_{7.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.4})_{\Sigma 8.4}(\text{Bi}_{11.5}\text{Pb}_{0.1})_{\Sigma 11.6}\text{S}_{22}$, 手稲鉍山産の平均組成は $(\text{Cu}_{6.8}\text{Ag}_{1.3})_{\Sigma 8.1}(\text{Bi}_{11.5}\text{Pb}_{0.2})_{\Sigma 11.7}(\text{S}_{20.1}\text{Se}_{1.9})_{\Sigma 22}$ で他鉍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) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$

銀灰色で金属光沢を示す。他形で粒径は 20 μm 程度。Cupropavonite の針状結晶の外縁で em-plectite 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 $\text{Bi}_{2.0}(\text{Te}_{1.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.5})_{\Sigma 3}$ 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) $\text{MnAsO}_3(\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})$

白色の粘土状で 200 μm 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 $d = 7.978 \text{ \AA}$) に対して $d = 7.965 \text{ \AA}$ の回折線だけが確認できた。

Table 6. Chemical composition of Krautite

wt%	Krautite									
	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 ₂ O ₅	52.44	52.13	51.97	52.47	51.39	53.41	53.07	52.41	53.70	53.99
H ₂ O*	11.00	12.32	12.15	12.14	13.04	13.06	14.47	12.61	13.30	12.68
Total oxygen = 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
H	2.79	2.95	2.93	2.93	3.02	3.04	3.18	2.98	3.06	3.00

* Calculated by difference

Koritnigite (コリトニグ石) $\text{ZnAsO}_3(\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})$

白色の粘土状で 200 μm 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).

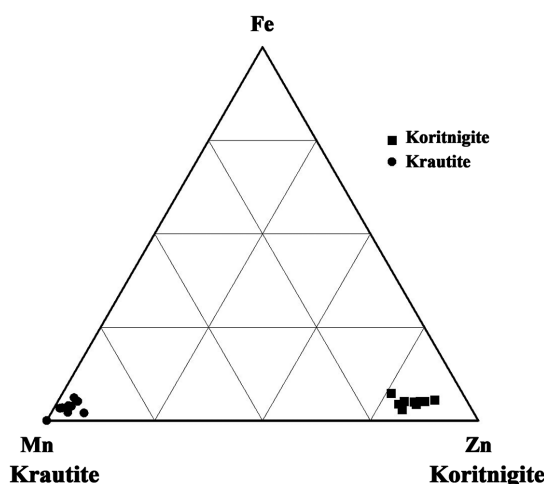


Fig. 5. Krautite and Koritnigite compositions in the system $\text{FeAsO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ - $\text{MnAsO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ - $\text{ZnAsO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$.

Table 7. Chemical composition of koritnigite

wt%	Koritnigite								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
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
As_2O_5	52.15	52.52	51.98	52.43	53.42	50.61	51.57	54.03	52.79
H_2O^*	11.64	10.55	10.98	11.56	10.08	10.97	11.05	10.48	11.15
Total oxygen = 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
As	1.03	1.09	1.06	1.03	1.14	1.03	1.05	1.17	1.07
H	2.94	2.80	2.86	2.93	2.74	2.85	2.86	2.74	2.88

* Calculated by difference

Geigerite (ガイガー石) $\text{Mn}_5(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

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)。

Table 8. Chemical composition of geigerite

wt%	Geigerite									
	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 ₂ O ₅	47.83	47.50	47.21	46.76	46.81	45.22	46.38	48.19	44.85	45.40
H ₂ O*	17.69	19.20	18.49	19.23	18.89	20.68	18.21	18.17	21.83	19.56
Total oxygen = 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
H	20.37	21.59	21.05	21.66	21.39	22.86	20.88	20.73	23.73	22.00

* Calculated by difference

Tellurobismuthite (テルル蒼鉛鉱) Bi_2Te_3

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

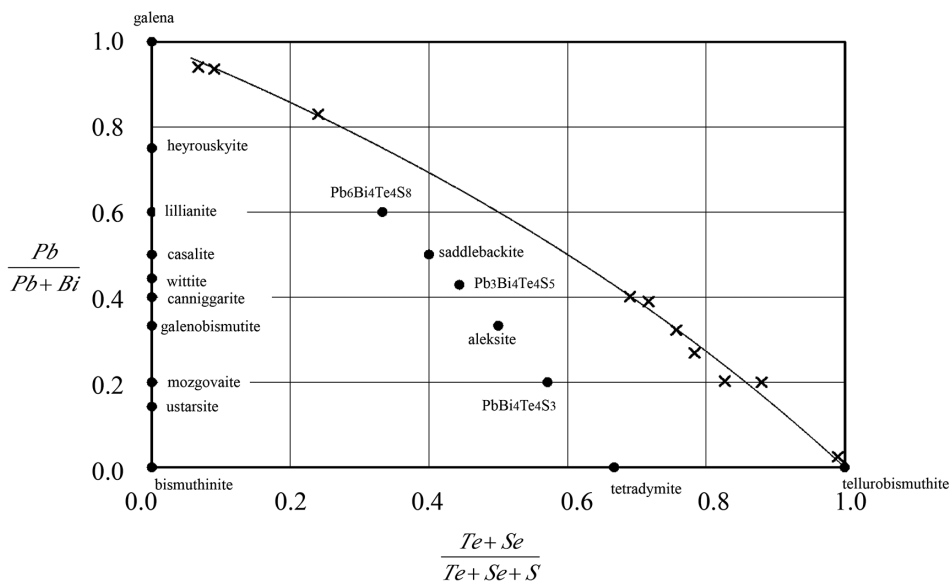


Fig. 6. Compositional plot in terms of $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{Bi})$ versus $(\text{Te}+\text{Se})/(\text{Te}+\text{Se}+\text{S})$ for Pb-Bi-Te-S phases in Teine mine. Ideal compositions of Pb-Bi-Te-S minerals and hypothetical compositions reported by Cook et al. (2007) are also plotted in comparison.

Table 9. Chemical composition of tellurobismuthite and galena

wt%	Tellurobismuthite							Galena		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
Cu	0.05	0.09	0.15	0.18	0.09	0.10	0.18	0.07	0.14	1.05
Ag	0.41	0.35	0.83	4.52	0.26	0.17	0.26	0.22	0.03	0.23
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	11.34	14.33	18.89	23.72	24.48	64.79	79.21	75.80
Bi	49.79	45.03	44.71	39.41	39.67	37.34	36.87	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
Te	45.97	40.36	38.25	36.45	36.04	34.15	33.36	13.05	4.49	3.49
total	98.15	99.10	98.24	98.05	98.37	99.25	99.32	102.57	100.65	98.04
	Te+S = 3							Te+S = 3		
Cu	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.12
Ag	0.03	0.03	0.06	0.35	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02
Au	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Sb	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01	0.00	0.03
Pb	0.05	0.45	0.45	0.57	0.73	0.92	0.93	2.20	2.94	2.70
Bi	1.97	1.80	1.77	1.55	1.53	1.44	1.39	0.45	0.20	0.17
S	0.03	0.36	0.52	0.65	0.73	0.85	0.93	2.28	2.73	2.80
Te	2.97	2.64	2.48	2.35	2.27	2.15	2.07	0.72	0.27	0.20

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いたします。

引用文献

- Catti, M., Franchini-Angela, M. 1979. Krautite, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{AsO}_3\text{OH})$ crystal structure, hydrogen bonding and relations with haidingerite and pharmacolite. *Am. Mineral.*, 64, 1248-1254.
- Cech, F. and Vavrin, I. 1978. Poubaite, $\text{PbBi}_2(\text{Se}, \text{Te}, \text{S})_4$, 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 ($\text{MnHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a new mineral species. *Bulletin de la Societe Francaise 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. 富山房.
- 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., Schnorrrer, G. and Dunn, P.J. 1979. Koritnigite, $\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}][\text{HOAsO}_3]$, 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, $\text{Cu}_4(\text{As,Sb})_2\text{S}_5$, a new mineral from the Teine mine, Sapporo, Hokkaido, Japan. *Mineral. Mag.*, 57, 643-649
- Springer, G. 1971. The synthetic solid-solution series Bi_2S_3 - BiCuPbS_3 (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 (札幌一第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. Miner.*, 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, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, and watkinsonite, $\text{Cu}_2\text{PbBi}_4(\text{Se,S})_8$, two new mineral species. *Can. Miner.*, 25, 625-638.

