

## 《資料／研究動向》

## 秋田県釈迦内鉱山産古遠部鉱について、特に古遠部鉱山産古遠部鉱との比較

北風 嵐\*・伊東 洋典\*\*・小松 隆一\*\*

Furutobeite from the Shakanai mine, Akita Prefecture, Japan and comparison with original furutobeite from the Furutobe mine

KITAKAZE Arashi, ITOH Hironori, KOMATSU Ryuichi

## 要旨

秋田県釈迦内鉱山産の斑銅鉱質黒鉱石中より古遠部鉱を発見した。古遠部鉱は閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄銅鉱、砒四面銅鉱などの結晶粒間に産し、斑銅鉱、輝銀銅鉱やダイジェナイトを密接に伴う。釈迦内鉱山産古遠部鉱の物理・化学的性質を明らかにするため、マイクロ分光光度計で反射能を、X線マイクロアナライザーで化学組成を、またX線回折で結晶学的データを求めた。釈迦内鉱山産古遠部鉱は古遠部鉱山産のものと光学的に非常に似るが、釈迦内産の物の方が若干暗い。釈迦内鉱山産古遠部鉱の結晶学的データは単斜晶系、格子定数  $a=19.982(8)$ ,  $b=3.959(1)$ ,  $c=9.702(4)\text{\AA}$ ,  $\beta=101.53(4)^\circ$  で、化学組成の平均値は  $(\text{Cu}_{4.95}\text{Ag}_{1.05})_{6.00}\text{Pb}_{1.01}\text{S}_{3.99}$  であった。古遠部鉱は  $101^\circ\text{C}$  以下でのみ安定であり、黒鉱床生成の最末期の熱水溶液から直接沈殿したものと考えられる。

## Abstract

Furutobeite is found in bornite rich Kuroko ore from the Shakanai mine, Akita Prefecture, Japan. It occurs among the crystal grains of sphalerite, galena, chalcopyrite and tennantite, and closely associating with bornite, stromeyerite and digenite. Physico-chemical data of the mineral were obtained using the reflectance values by micro-photometer and obtained the chemical compositions analyzed by electron probe micro-analyzer (EPMA), crystallographic data obtained by X-ray diffraction. The data are very similar to those of furutobeite from the Furutobe mine which is type locality of the furutobeite, but optically furutobeite from the Shakanai mine is somewhat darker than that from the Furutobe mine. Crystallographic data of furutobeite from the mine are monoclinic, cell parameters  $a=19.982(8)$ ,  $b=3.959(1)$ ,  $c=9.702(4)\text{\AA}$ ,  $\beta=101.53(4)^\circ$  with composition of  $(\text{Cu}_{4.95}\text{Ag}_{1.05})_{6.00}\text{Pb}_{1.01}\text{S}_{3.99}$ . Furutobeite are stable at temperatures below  $101^\circ\text{C}$ . The minerals were thought to be precipitated at latest stage of Kuroko mineralization.

キーワード：古遠部鉱、釈迦内鉱山、古遠部鉱山、輝銀銅鉱、黒鉱

Keywords：furutobeite, Shakanai mine, Furutobe mine, stromeyerite, Kuroko

## 目次

## 1. はじめに

\* 山口大学工学部学術資料展示館、\*\* 山口大学大学院理工学研究科

2. 産状および光学的性質
3. 化学組成
4. X線粉末回折
5. まとめ

## 1. はじめに

古遠部鉱は秋田県古遠部鉱山から発見された (Cu, Ag)<sub>6</sub>PbS<sub>4</sub> 組成の我が国で最初に発見された新鉱物である [萱木ら 1978, Sugaki *et al.* 1981]。秋田県積内鉱山では既に古遠部鉱に相当すると思われる Cu-Ag-Pb-S 系鉱物の産出が報告されていた [宮崎ら 1978]。その後、この鉱物が [Sugaki *et al.* 1981] により古遠部鉱であると同定されていた。古遠部鉱はその後、オーストリア、Erasmus 鉱山 [Paar and Chen, 1986] やナミビア、Tsumeb 鉱山 [Anthony *et al.* 1990] などから見出されている。普通不規則な粒状結晶として産するが、Tsumeb 鉱山産の古遠部鉱は、四面銅鉱に随伴して石英晶洞中に自形の針状結晶として産出している。しかし、古遠部鉱山産以外の古遠部鉱は EPMA の分析結果のみで、その他の物理・化学的データは得られていない。

積内鉱山産試料は比較的粗粒な結晶として産するので、反射能、EPMA による化学分析、X線粉末回折などの物理・化学的データを求めた。本研究は“山口大学学術展示資料館所属の萱木鉱石標本の研究プロジェクト”の一環として行ったものである。

以下得られた資料を元産地の古遠部鉱山産古遠部鉱やその他の産地のものと比較して記述する。

## 2. 産状および光学的性質

古遠部鉱は積内鉱山第 11 鉱体から産出したものである。積内鉱山の第 11 鉱体や古遠部鉱の産出例は [宮崎ら 1978] による詳細な報告がある。

本研究に用いた鉱石試料 (#03066、#03067) は第 11 鉱体 480 号鉱体 325 mL で産出したもので、斑銅鉱質黒鉱で、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄銅鉱、黄鉄鉱、四面砒銅鉱および斑銅鉱が認められる。古遠部鉱は鏡下のみで認められ、50~100 μm 大の不規則な粒状として輝銀銅鉱や方輝銅鉱を密接に伴って産し、方鉛鉱 ([Fig. 1A], #03066) や斑銅鉱、閃亜鉛鉱、方輝銅鉱 ([Fig. 1B], #03067) とも緻密・複雑に組み合う。

鏡下で古遠部鉱は元産地古遠部鉱山産のものと同様で、クリーム色を帯びた灰色で、弱い多色性を呈する。また明るい黄色~暗褐色と中程度の異方性を示す。輝銀銅鉱に比し、明るく、クリーム色を呈する。また、方鉛鉱に比べて若干暗くクリーム色を示す。

ライツ製顕微分光光度計 MPV II 型を用いて古遠部鉱の反射能を、WTiC および SiC を標準試料として測定した。結果は古遠部鉱山産のものと同様で [Table 1] 及び [Fig. 2] に示している。古遠部鉱山産のものと同様で積内鉱山産のものの方が全波長領域で若干低い値である。ま

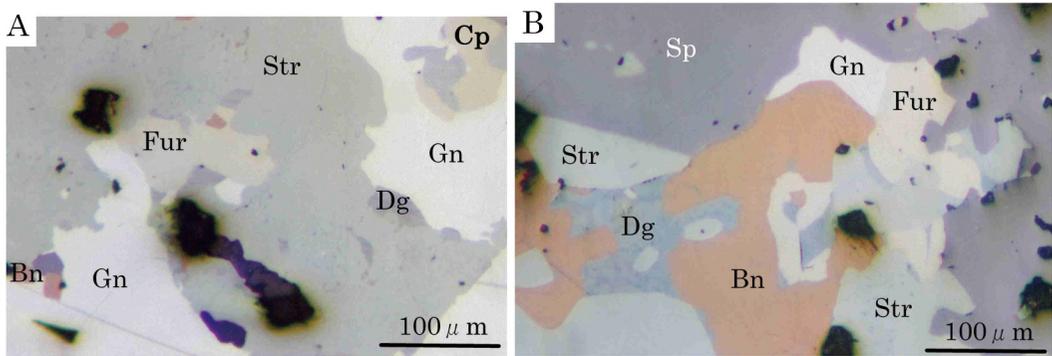


Fig. 1 Photomicrographs for furutobeite from the Shakanai mine.  
 A: furutobeite (Fur) associating with galena (Gn) and stromeyerite (Str). B: furutobeite intimately associating with galena (Gn), sphalerite (Sp), bornite (Bn) and stromeyerite (Str).

Table 1 Refractive values for furutobeite from the Shakanai and Furutobe mines

$\lambda$ (nm)	Shakanai mine		Furutobe mine	
	R1	R2	R1	R2
480	31.5	34.1	32.0	34.6
546	32.3	34.5	32.8	34.9
589	32.6	35.0	33.2	35.2
657	32.9	35.1	33.6	34.6
Micro-indentation hardness (kg/cm <sup>2</sup> )				
105-115(n=10)			100-108(n=10)	

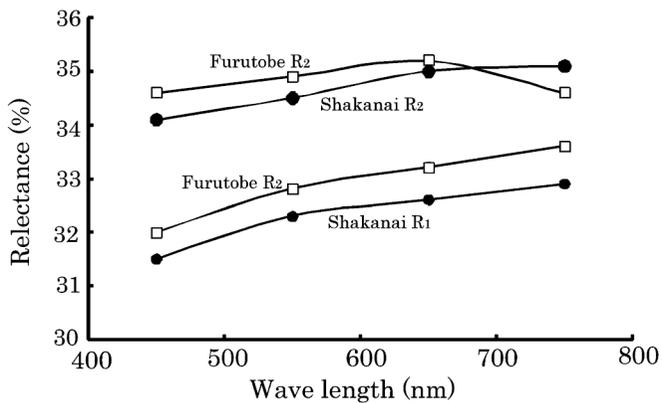


Fig. 2 Reflectance spectra of furutobeite from the Shakanai and Furutobe mines.

た、硬度は枳迦内鉱山産のものの方が若干高い。これは後述のように含銀量の差を反映したと考えられる。

### 3. 化学組成

X線マイクロアナライザー（EPMA）を用いて釈迦内鉱山産古遠部鉱の化学組成を求めた。分析に用いた装置は日本電子製 JEOL JXA 8800 型（波長分散型）で、分析条件は 20 kV、ビーム電流 10 nA である。標準試料に黄銅鉱（Cu-K $\alpha$ , S-K $\alpha$ ）、合成 PbS（Pb-L $\alpha$ ）および合成 Ag<sub>2</sub>Se（Ag-L $\alpha$ ）を用いた。古遠部鉱は熱に弱いため、ビーム径を 10  $\mu$ m と、広げて分析した。

EPMA での定性分析では Cu、Ag、Pb および S のみ検出され、それ以外の元素は検出限界（0.1 wt%）以下であった。試料 #03066 および #03067 の EPMA 分析値をそれぞれ【Table 2】に示している。試料 #03066 の古遠部鉱の含銀量は 14.2~15.7 wt% で、#03067 のそれは 14.1~14.5 wt% で、両者とも類似の値である。Cu : Ag : Pb : S 原子比は前者が 4.94 : 1.06 : 1.01 : 3.99 で、後者は 4.99 : 1.01 : 0.99 : 4.01 で分析誤差を考慮すると両者の組成差はほとんどないと言える。

Table 2 Analytical data furutobeite (#03066, #03067) from the Shakanai mine

	1	2	3	4	5	6	average
Shakanai (#03066)							
wt%							
Cu	41.8	41.4	41.2	40.9	41.0	41.3	41.27
Ag	14.2	14.9	15.8	15.7	14.8	14.6	15.00
Pb	28.4	27.4	27.4	27.6	27.8	26.2	27.47
S	16.7	16.7	16.8	16.7	17.0	17.0	16.82
Total	101.1	100.4	101.2	100.9	100.6	99.1	100.55
Cu	0.6578	0.6515	0.6483	0.6436	0.6452	0.6499	0.6494
Ag	0.1316	0.1381	0.1465	0.1455	0.1372	0.1354	0.1391
Pb	0.1371	0.1322	0.1322	0.1332	0.1342	0.1265	0.1326
S	0.5208	0.5208	0.5240	0.5208	0.5302	0.5302	0.5245
Total	1.4473	1.4427	1.4510	1.4432	1.4468	1.4419	1.4455
at%							
Cu	45.45	45.16	44.68	44.60	44.60	45.07	44.93
Ag	9.10	9.57	10.09	10.08	9.48	9.39	9.62
Pb	9.47	9.17	9.11	9.23	9.27	8.77	9.17
S	35.99	36.10	36.11	36.09	36.65	36.77	36.28
Atomic ratio (total atoms=11)							
Cu	4.999	4.967	4.915	4.906	4.906	4.958	4.942
Ag	1.001	1.053	1.110	1.109	1.043	1.033	1.058
Pb	1.042	1.008	1.003	1.015	1.020	0.965	1.009
S	3.958	3.971	3.972	3.970	4.031	4.045	3.991
Sakanai (#03067)							
wt%							
Cu	41.8	41.3	41.5	41.5	41.5	41.7	41.55
Ag	14.2	14.3	14.2	14.5	14.4	14.1	14.28
Pb	26.8	27.6	26.8	27.0	26.9	26.7	26.97
S	16.9	16.7	16.9	17.0	16.8	16.9	16.87
Total	99.7	99.9	99.4	100.0	99.6	99.4	99.67
Cu	0.6578	0.6499	0.6531	0.6531	0.6531	0.6562	0.6539
Ag	0.1316	0.1326	0.1316	0.1344	0.1335	0.1307	0.1324
Pb	0.1293	0.1332	0.1293	0.1303	0.1298	0.1289	0.1302
S	0.5271	0.5208	0.5271	0.5302	0.5240	0.5271	0.5260
Total	1.4459	1.4365	1.4411	1.4480	1.4404	1.4429	1.4425

at%							
Cu	45.49	45.24	45.32	45.10	45.34	45.48	45.33
Ag	9.10	9.23	9.13	9.28	9.27	9.06	9.18
Pb	8.95	9.27	8.98	9.00	9.01	8.93	9.02
S	36.45	36.26	36.57	36.62	36.38	36.53	36.47
Atomic ratio (total atoms=11)							
Cu	5.004	4.977	4.985	4.961	4.988	5.003	4.986
Ag	1.002	1.015	1.005	1.021	1.020	0.997	1.010
Pb	0.984	1.020	0.987	0.990	0.992	0.982	0.993
S	4.010	3.988	4.023	4.028	4.001	4.018	4.011

釈迦内、古遠部、Erasmus および Tsumeb 各鉱山産古遠部鉱の EPMA 分析値の平均値を【Table 3】に掲げている。古遠部および Erasmus 鉱山産のものは他の鉱山産のものに比べて、若干含銀量が高く、逆に銅量は低い。このことから銀と銅がお互いに置換していることが分かった。また鉛の量はほぼ一定で銀や銅とは置換していない。

Table 3 Chemical compositions of furutobeite from various localities

	Shakanai This study (#03066)	Shakanai This study (#03067)	Shakanai Miyazaki <i>et. al.</i> (1978)	Furutobe Sugaki <i>et. al.</i> (1981)	Erasmus Paar & Chen (1986)	Tsumeb Anthony <i>et. al.</i> (1990)
wt%						
Cu	41.27	41.55	41.87	40.4	40.2	42.4
Ag	15.00	14.28	14.64	15.7	16.0	13.9
Fe	-	-	-	-	0.1	-
Pb	27.47	26.97	27.44	26.6	27.2	27.6
Bi	-	-	-	-	1.0	-
S	16.82	16.87	16.71	16.8	16.0	16.0
Total	100.56	99.67	100.66	99.5	100.5	99.9
at%						
Cu	44.92	45.33	45.50	44.35	44.62	46.71
Ag	9.62	9.18	9.37	10.15	10.46	9.02
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00
Pb	9.17	9.02	9.15	8.96	9.26	9.33
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00
S	36.29	36.47	35.99	36.55	35.20	34.94
Atomic ratio (total atoms=11)						
Cu	4.942	4.986	5.005	4.878	4.908	5.139
Ag	1.058	1.009	1.031	1.117	1.151	0.992
Fe	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000
Pb	1.009	0.993	1.006	0.985	1.019	1.026
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.037	0.000
S	3.991	4.012	3.958	4.020	3.872	3.843

#### 4. X線粉末回折

元産地古遠部鉱山および釈迦内鉱山産試料 (#03066) の研磨片から古遠部鉱を径 0.5 mm のマイクロドリルで削り取って X 線粉末回折試料とした。X 線粉末回折はディフラクトメーター型 X 線回折装置 (40 kV、20 mA、Cu-K $\alpha$ ) で行った。その粉末 X 線回折結果は【Table 4】に示すように、釈迦内鉱山産の古遠部鉱の回折値は、古遠部鉱山産のもの (再測定した結果) とほぼ一致し

ている。その面指数から格子定数計算プログラム（Cell Calc ver. 2.0）を用いて格子定数を求めた。

Table 4 X-ray powder diffraction data for furutobeite from the Shakanai and Furutobe mines.

hkl	Shakanai(#03066)			Furutobe		
	I	d(obs.)	d(calc.)	I	d(obs.)	d(calc.)
40 $\bar{1}$	20	4.7550	4.7560	20	4.7550	4.7620
002						
401	5	4.0430	4.0360	10	4.0440	4.0440
11 $\bar{1}$	15	3.6460	3.6430	20	3.6450	3.6440
111	8	3.5450	3.5440	10	3.5450	3.5450
310	45	3.3900	3.3850	50	3.3850	3.3870
20 $\bar{3}$	10	3.2080	3.2090	10	3.2050	3.2080
112	100	2.9450	2.9490	90	2.9480	2.9500
40 $\bar{3}$						
203	10	2.8490	2.8520	20	2.8480	2.8540
510	50	2.7800	2.7840	30	2.7850	2.7870
51 $\bar{1}$						
312	15	2.6300	2.6310	10	2.6310	2.6330
51 $\bar{2}$	40	2.5650	2.5650	70	2.5690	2.5680
60 $\bar{3}$	5	2.5400	2.5410	10	2.5400	2.5420
11 $\bar{3}$	90	2.5000	2.5040	100	2.5050	2.5030
800	25	2.4460	2.4470	30	2.4500	2.4530
403						
512	10	2.2650	2.2660	30	2.2700	2.2690
801						
711	10	2.1440	2.1430	30	2.1480	2.1470
11 $\bar{4}$	20	2.0650	2.0630	30	2.0640	2.0630
020	20	1.9798	1.9793	20	1.9795	1.9783
31 $\bar{5}$	10	1.7365	1.7363	35	1.7360	1.7361

釈迦内鉱山産古遠部鉱の結晶学的データを【Table 5】に、古遠部鉱山産古遠部鉱のそれと比較して示している。釈迦内鉱山産の古遠部鉱の  $a$  軸長は古遠部産のものに比し、若干短い、 $b$  および  $c$  軸長、および  $\beta$  角は誤差の範囲内で一致している。釈迦内産のもの  $a$  軸長が短いのは含銀量が少なく、銅に富む事より、銀と銅のイオン半径の違いを反映しているものと考えられる。

Table 5 Crystallographic data of furutobeite from Shakanai and Furutobe mines.

Localities	Shakanai(#03066)	Furutobe
Composition	(Cu <sub>4.95</sub> Ag <sub>1.05</sub> ) <sub>6.00</sub> Pb <sub>1.01</sub> S <sub>3.99</sub>	(Cu <sub>4.88</sub> Ag <sub>1.12</sub> ) <sub>6.00</sub> Pb <sub>0.99</sub> S <sub>4.02</sub>
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/m, Cm, C2	C2/m, Cm, C2
Cell parameters		
$a$ (Å)	19.982(8)	20.023(9)
$b$ (Å)	3.959(1)	3.960(2)
$c$ (Å)	9.702(4)	9.700(4)
$\beta$ (°)	101.53(4)	101.47(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	751.9(5)	753.8(5)

## 5. まとめ

釈迦内鉍山第 11 鉍体の斑銅鉍質黒鉍から産出した古遠部鉍の鉍物組み合わせ、化学組成および X 線粉末回折結果などを他産地のものと比較検討した。

釈迦内鉍山産古遠部鉍の含銀量は古遠部鉍山産のものに比し若干少ない。これは古遠部鉍山産古遠部鉍と共生する輝銀銅鉍 (AgCuS) 中にマッキンストリー鉍 (Ag<sub>5</sub>Cu<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) の離溶ラメラを有するのに対して、釈迦内産のものはこれを持たなく、僅かに銀量の少ない溶液から晶出したものと推定される。

また釈迦内産のものは、古遠部産のものに比し、*a* 軸長が若干短い。銅のイオン半径は 0.96 Å であるのに対して、銀のそれは 1.26 Å であり、含銀量の差を反映しているものと考えられる。

釈迦内鉍山産鉍石中の古遠部鉍はその組織から方鉛鉍、閃亜鉛鉍、黄銅鉍、斑銅鉍などの晶出後、それらの鉍物粒間を充填し、方輝銅鉍や輝銀銅鉍 (AgCuS) などと組み合わせさせて生成したと考えられる。古遠部鉍は 101°C 以下で安定な鉍物であり [荳木ら 1979]、輝銀銅鉍も 93°C 以下 [Skinner 1966] で安定であり、これらの鉍物は黒鉍生成の最末期に比較的銀・銅に富んだ溶液から、晶出したものと推定される。

## 謝辞

本研究に供した釈迦内鉍山産鉍石試料は釈迦内鉍山探査課よりいただいたもので、関係者のご好意に対して厚くお礼申しあげます。格子定数の計算には北海道大学三浦裕行博士の作成したプログラム“CELL CALC ver. 2.10”を使用させて頂いた、また匿名の査読者 2 名の方には貴重なご意見を頂いた、記してお礼申し上げます。

## 引用文献

- Anthony, J.W., Bideaux, R.A. Bladh, K.W. and Nchols  
1990 Furutobeite. In *Handbook of mineralogy, Vol. Element, Sulfide, Sulfpsalt*, Mineral Data Publishing, Tuscon, Arizona. P.169.
- 宮崎敏男、加藤邦明、飯田幸平  
1978 釈迦内鉍山第 11 鉍体の産状。鉍山地質、28:151-162。
- Paar, Von W.H. and Chen, T.T.  
1986 Zur Mineralogie von Cu-Ni(Co)-Ag-Hg-Erze im Revier Schwarzleo bei Leogang, Salzburg, Österreich. *Mtt. sterr. Geol. Ges.*, 78: 125-148.
- Skinner, B.J.  
1966 The system Cu-Ag-S. *Econ. Geol.*, 61: 1-26.
- 荳木浅彦、北風嵐、小田島吉次  
1978 秋田県古遠部鉍山産含銀硫化鉍物(要旨)。鉍山地質、28:42。  
1979 古遠部鉍の鉍物共生と加熱変化(要旨)。日本鉍物学会講演要旨集、110。
- Sugaki, A., Kitakaze, A. and Odashima, Y.  
1981 Furutobeite, a new copper-silver-lead sulfide mineral. *Bull. Mineral.*, 104: 737-741.

