秋田県餌釣黒鉱鉱床の金銀鉱石

Gold and silver ores from the Ezuri Kuroko ore
deposits, Akita Prefecture, Japan

小 野 修 司 (Shuji ONO)*
佐 藤 壽 一 (Juichi SATO)*

The Ezuri Kuroko deposits are located approximately at 140°36' of east longitude and 40°15' of north latitude in the Hokuroku district of Akita Prefecture. The ore deposits are hosted by basaltic tuff and dacitic rocks of the Miocene age, and they are composed mainly of stratiform black ores.

In this paper, the features of Au- and Ag-bearing ores and minerals are described, and the environment of the mineralization is estimated from the FeS content of sphalerite and the data of fluid inclusions in sphalerite.

Gold- and/or silver-bearing minerals identified by microscopic examination and electron microprobe analysis are electrum, stromeyerite, pearceite, mckinstryite, argyrodite and fahlore (up to 7.8 atomic % Ag). These minerals are particularly found in fine-grained massive black ore. Most of electrum contains 30-40 atomic % Ag, and Ag distribution of an individual grain is comparatively homogeneous. Silver content of black ore (20-1,260 ppm) is dependent on the amount of fahlore as well as of other silver minerals.

The ranges of homogenization temperatures of fluid inclusions in sphalerite are 236°-283°C (breccia-like black ore), 210°-279°C (massive black ore) and 165°-230°C (coarse-grained sphalerite filling cavities in massive black ore), respectively. The FeS content of sphalerite coexisting with electrum is less than 0.2 mole %. Taking account of the effect of pressure, it is deduced from these data that Au- and Ag-bearing ores were formed in a range of ca. 240°-290°C under the condition of a high activity of sulfur. Furthermore, it appears that gold was precipitated from $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ complex mainly owing to cooling and a decrease in H_2S concentration of ore-forming fluids caused by mixing with seawater and/or by precipitation of metal sulfides.

Keywords: Ezuri ore deposit, Kuroko, Electrum, Silver mineral, FeS content of sphalerite, Fluid inclusion, Homogenization temperature

I. はじめに

黒鉱鉱床は主要鉱種である銅・鉛・亜鉛のほか、微量成分としてビスマス・ガリウム等とともに一般に金・銀をそれぞれ 0.5~1 g/t, 100~200 g/t 程度伴う。黒鉱型鉱床は世界的にみてもカナダ・豪州を初めとして数多く分布しており、ポーフィリー銅・鉛・亜鉛鉱床とともに卑金属・貴金属の供給源として今後もきわめて重要である。黒鉱鉱床の金銀については、古くからその存在が知られていたが、金銀鉱物の産状や光学的性

質、あるいは化学組成に関する本格的な検討は 1960 年代後半に入ってから始められ(例えば、松隈, 1966; 佐藤, 1966; 浦島・佐藤, 1968; 佐藤・嶋崎, 1969), 近年では松隈 (1985) によるレビューのほか、温川鉱床からの報告がある(山田ら, 1987; 広瀬ら, 1988)。これらによれば、黒鉱鉱床の金銀鉱物は多くの場合黒鉱鉱体上部に濃集しており、黒鉱鉱化作用の晩期に生成したと考えられている。しかしながら、黒鉱鉱床中の金銀は一般に著しく偏在して賦存すること、また、鉱石組織が複雑であることに加えて金銀鉱物が微小であ

(平成 6 年 3 月 3 日受付, 平成 7 年 7 月 4 日受理)

* 北海道大学工学部資源開発工学科, 〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

* Department of Mineral Resources Development Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan

Fig. 1. Plan showing the distribution of the Ezuri ore deposits and sample location. fBO, fine-grained massive black ore; mBO, medium-grained massive black ore; m~CBO, medium- and coarse-grained massive black ore; bBO, breccia-like black ore; YO, yellow ore; PO, pyrite ore; SO, siliceous ore; asterisk, electrum-bearing ore.

り,さらにその種類や化学組成も多様であることから,金銀の鉱物学的性質や生成条件については不明な点も残されている。

餌釣黒鉱鉱床は,およそ北緯 $40^{\circ}15'$,東経 $140^{\circ}36'$ に位置し,秋田県大館市中心から南東約4 km,いわゆる北鹿ペーゼンの中央部よりやや南西部にある。鉱床は1975年に発見され,1982年から1991年9月に採掘が休止されるまでの約10年間に平均品位Au 1.5 g/t, Ag 157 g/t, Pb+Zn 11%の粗鉱を約122万t出鉱し

た(正路, 1992)。この報告では,餌釣黒鉱鉱床の金銀鉱石について金銀鉱物の産状とEPMAによる分析結果,並びに原子吸光による鉱石の含銀量の測定結果を述べるとともに,閃亜鉛鉱のFeS量と流体包有物の均質化温度から推定される金銀鉱石の生成環境についての検討を行う。なお,餌釣黒鉱鉱床の鉱石については,現在までに主として鉱石組織(Yui and Ishitoya, 1983; Komuro, 1984)および硫黄同位体(Komuro and Sasaki, 1985)に関する研究がなされている。

Fig. 2. Photographs of hand specimens of black ores.

A, Au-rich fine-grained compact massive black ore, No. 80102303; B, fine-grained compact massive black ore, No. 81092210; C, coarse-grained massive black ore, No. 81092211; D, breccia-like black ore, No. 81092204.

II. 地質及び鉱床の概要

鉱床付近の地質は新第三紀中新世の西黒沢階から女川階の岩層変化の激しい酸性火山岩類, 同質火砕岩類, 泥質岩によって構成され, 貫入岩として斑状石英安山岩, 粗粒玄武岩, ネバダ岩を伴う(佐藤・佐々木, 1980)。鉱床は玄武岩質凝灰岩を上盤として石英安山岩質岩類の上位に胚胎しており, 平面的に東西 200 m, 南北 400 m の範囲 (Fig. 1) に, 垂直的には最大約 12 m, 平均約 4 m の厚さで分布している。構造としては鉱体のほぼ中央部から南落し, 落差約 25 m の断層様構造によって南北に分けられているが, 全体としては, 比較的連続性のある層状黒鉱が主体である。鉱石の特徴としては, 金銀・重晶石に富むこと, 石膏鉱・珪鉱・黄鉱・黒鉱・重晶石鉱・鉄石英等の鉱種別による鉱体の区分は不明瞭で, 大部分が塊状黒鉱のみからなること, また鉄石英の分布が鉱体の上盤側に限られないこと, さらに重晶石も黒鉱中に広く産することなどがあげられる。

III. 含金銀鉱石

検討対象とした鉱石試料は塊状黒鉱(試料数 11), 礫状黒鉱(4), 黄鉱(4), 硫化鉱(黄鉄鉱≫黄銅鉱の鉱石)(2), 珪質鉱(1)である。これらの採取位置を Fig. 1 に示す。このうち金銀鉱物が顕微鏡下で認められたのは, 鉱石の主体をなす塊状黒鉱と礫状黒鉱である。

塊状黒鉱は外観上, 細粒緻密質黒鉱 (Fig. 2A・B) と中粒～粗粒黒鉱 (Fig. 2C) に区分されるが, いずれも一般に閃亜鉛鉱・方鉛鉱・四面銅鉱・黄鉄鉱・黄銅鉱・重晶石を主要鉱物として, 少量ないし微量の斑銅鉱・硫砒銅鉱・銅藍・ダイジェナイト・輝銅鉱などの銅鉱物, エレクトラムが伴われる。また, 顕微鏡下での鉱石組織としては不規則密雑共生組織を初めとして, コロフォーム, フランボイド, 文象様, 細脈状, 周縁交代などの組織が観察される。

礫状黒鉱は閃亜鉛鉱・方鉛鉱・重晶石を主とするマトリックス中に 1 cm～数 cm の角礫ないし亜角礫を含むもので, 礫は黄鉱を主とするが, 少量の黒鉱もみられる (Fig. 2D)。鉱石全体の構成鉱物の種類は塊状黒鉱とほぼ同様であるが, 黄鉱質礫を伴うため黄銅鉱と

Fig. 3. Photomicrographs showing the modes of occurrence of electrum and silver minerals. A, electrum (El) associated with galena (Gl), sphalerite (Sp), fahlore (Fa) and barite (Ba), No. 81092209; B, electrum (El) in galena (Gl), and sphalerite (Sp), No. 81092209; C, stromeyerite (Str) veinlet replaced by covellite (Cv), and associated chalcopyrite (Cp) and sphalerite (Sp), No. 81092209; D, pearceite (Pc) associated with galena (Gl) and chalcopyrite (Cp) in barite (Ba), No. 80102312; E, mckinstreyite (Mck) associated with galena (Gl), chalcopyrite (Cp) and sphalerite (Sp) in barite (Ba), No. 80102312; F, argyrodite (Arg) associated with galena (Gl), covellite (Cv), chalcopyrite (Cp) and bornite (Bn) in barite (Ba), No. 81092210.

黄鉄鉱の量が塊状黒鉱に比べて多い。

反射顕微鏡およびEPMA分析で同定された金銀を主成分とする鉱物は、エレクトラムのほかストロメイヤ鉱とピアス鉱、および微量のマッキンストリー鉱とアージロド鉱であり、四面銅鉱には微量の銀が含まれている。エレクトラムは塊状黒鉱と礫状黒鉱のいずれにも伴われるが、とくに閃亜鉛鉱・重晶石に富み褐色を呈する細粒緻密質塊状黒鉱 (Fig. 2A) でもっとも多量に認められる。そのほかの銀鉱物も大部分が細粒緻密質塊状黒鉱中に認められるが、ピアス鉱は中粒～粗粒塊状黒鉱と礫状黒鉱にも微量に伴われることがある。

原子吸光分光分析(使用機器: 日本ジャーレル・アッシュAA-72, 分析法: テルル共沈法(豊口, 1975))で得られた鉱石標本試料の含銀量は、細粒緻密質塊状黒鉱(試料数6)で170~1,260 ppm, 中粒～粗粒塊状黒鉱(試料数4)で56~1,110 ppm, 礫状黒鉱(試料数4)で20~270 ppmとそれぞれ幅広い値を示しているが、黄鉄鉱(試料数2), 硫化鉄(試料数2), 珪質鉄(試料数1)の含銀量はそれぞれ36~68 ppm, 14~15 ppm, 19 ppmであり、黒鉄に比べて著しく低い。鉄鉱の含銀量と銀鉱物の関係については後述する。

IV. 金銀鉱物の性質

金銀鉱物の反射顕微鏡下での産状と EPMA 分析による化学組成の検討結果について述べる。EPMA の定量分析は日本電子製 JXA-50A (X 線取り出し角 35°) を使用し、加速電圧と試料電流はエレクトラムと四面銅鉱を 25 kV, 0.02 μ A で、そのほかの銀鉱物を 15 kV, 0.01 μ A の条件で行った。標準試料には合成 FeS と純金属を用い、補正はエレクトラムを Bence and Albee 法、そのほかの鉱物を ZAF 法で行った。

1. エレクトラム

鏡下で観察された 265 粒のエレクトラムは、すべて黒鉱鉱石に含まれるものであるが、その分布は顕著な偏在性を示している。すなわち、黒鉱のなかでも前述のように重晶石・閃亜鉛鉱に富み、褐色を呈する細粒緻密質塊状黒鉱に著しく濃集しており、とくに重晶石集合部に近接した方鉛鉱・閃亜鉛鉱・四面銅鉱・黄銅鉱などからなる密雑状組織をなす部分に伴われる場合が多い。

鏡下でのエレクトラムは一般に明黄色を呈し、方鉛鉱中に単独で含まれ、10 μ m 以下の円粒～楕円状を示すものが卓越するが、方鉛鉱・閃亜鉛鉱などと接して角粒状 (Fig. 3A)、網状 (Fig. 3B) などの不規則な形状を示すこともある。粒径は最大 500 μ m におよぶ粗粒な粒子も認められるものの、100 μ m 以上のものは少数であり、265 粒の 87% にあたる 231 粒が 30 μ m 以下である。エレクトラムと接する鉱物は方鉛鉱がもっとも多く (54%)、以下、重晶石 (16%)、閃亜鉛鉱 (15%) であり、四面銅鉱や黄銅鉱など他の鉱物はいずれも 5% 以下である。

塊状黒鉱 8 試料中の 23 粒子のエレクトラムを EPMA 分析した結果 (分析数 29)、含銀量はもっともエレクトラムに富む鉱石 (No. 80102303) で 28.9~54.7 atom.% の範囲を示すが、全体としてはとくに 30~40 atom.% の範囲に集中している (Table 1)。また、単一粒子内の含銀量の変動は最大で約 7 atom.% (grain No. 5) であり、このエレクトラムについて組成像の観察 (Fig. 4A) と $\text{CrO}_3 + \text{HCl}$ 試薬による腐食試験 (Fig. 5) を行ったところ、いずれも顕著な不均質性は認められなかった。さらに、長径 400 μ m の粒子 (grain No. 50)、10~40 μ m 程度の粒子 (grain No. 25, 35, 79) について組成像の観察 (Fig. 4B) と線分析 (Fig. 6) をそれぞれ行ったが、後者において粒子周縁部でわずかに銀の増加が認められるものの、明瞭な組成変動は示していない。従って、餌釣鉱床のエレクトラムは単一粒子

Table 1. Electron microprobe analyses of electrum

sample number	grain number*	wt.%		Total	atom.%	
		Ag	Au		Ag	Au
80102303	3c	21.5	77.7	99.2	33.6	66.4
	5c	18.3	82.1	100.4	28.9	71.1
	5r	23.5	77.0	100.5	35.8	64.2
	8c	21.6	78.7	100.3	33.4	66.6
	9c	20.7	78.4	99.1	32.5	67.5
	14c	38.7	58.5	97.2	54.7	45.3
	16c	21.3	78.0	99.3	33.3	66.7
	16r	20.8	78.6	99.4	32.6	67.4
	18r	22.3	77.0	99.3	34.6	65.4
	25c	20.3	80.5	100.8	31.5	68.5
	28c	27.0	74.1	101.1	40.0	60.0
	28r	26.8	72.9	99.7	40.2	59.8
	29c	25.4	74.5	99.9	38.4	61.6
	30c	30.9	67.7	98.6	45.5	54.5
	35c	20.7	79.7	100.4	32.2	67.8
81092205	41c	35.3	65.1	100.4	49.8	50.2
81092209	43c	25.8	72.7	98.5	39.3	60.7
	44c	19.0	81.1	100.1	30.0	70.0
	45c	23.1	76.1	99.2	35.7	64.3
81092210	50c1	21.1	78.6	99.7	32.9	67.1
	50c2	22.3	76.9	99.2	34.6	65.4
	50r1	23.1	76.6	99.7	35.5	64.5
	50r2	19.6	80.4	100.0	30.8	69.2
82083104	79c	21.1	76.8	97.9	34.6	65.4
80102312	172c	32.9	66.0	98.9	47.7	52.3
81092211	173r	21.6	78.4	100.0	33.5	66.5
84110109	192c	22.3	77.6	99.9	34.4	65.6
	193c	23.5	76.4	99.9	36.0	64.0
	195c	24.3	75.4	99.7	37.0	63.0

*: c, core; r, rim.

内でほぼ均質な金銀分布を示すものが多く、その変動の幅は通常数 atom.% 以下であると考えられる。

2. ストロメイア鉱

ストロメイア鉱は少量の斑銅鉱を伴う細粒緻密質塊状黒鉱中に、100 μ m 以下の粒径で斑銅鉱・方鉛鉱・四面銅鉱・銅藍のうちの数種とともに認められるが、密雑状閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄銅鉱・重晶石などを最大 1 mm 程度の幅を有して脈状に切るものも認められる (Fig. 3C)。鏡下では淡青灰色を呈し、反射多色性は弱い黄褐色～暗青灰色の強い異方性を示す。EPMA 分析で得られた化学式は $\text{Cu}_{0.94}\text{Ag}_{1.05}\text{S}_{1.01}$ (Table 2) であり、理想式に近い値を示している。

3. ピアス鉱

ピアス鉱は鉱体中央部から南部にかけて重晶石に富む黒鉱鉱石に多く観察される。一般に 50 μ m 以下の粒径で、方鉛鉱・黄銅鉱・四面銅鉱などと密接に共生している (Fig. 3D)。鏡下では帯緑灰色から帯褐灰色の明瞭な反射多色性、並びに暗青色～暗褐色の強い異方性を示す。EPMA 分析の際にこの鉱物が電子線による損傷を受けやすいため、比較的良好な分析値は Table 2 に示す 1 点のみしか得られていないが、この分析値による化学式は $(\text{Cu}_{3.42}, \text{Ag}_{13.11})_{16.53}(\text{As}_{1.65}, \text{Sb}_{0.15})_{1.80}\text{S}_{10.67}$ であり、Hall (1967) の示す分類では狭義のピアス鉱

Fig. 4. Back-scattered electron and characteristic X-ray images of electrum. A, sample No. 80102303, grain No. 5; B, sample No. 81092210, grain No. 50. BEI, back-scattered electron image; AuM α , AuM α characteristic X-ray image; AgL α , AgL α characteristic X-ray image. El, electrum; Gl, galena; Sp, sphalerite. x denotes the grain number in Table 1.

領域に含まれる。

4. マッキンストリー鉱

マッキンストリー鉱はピアス鉱とほぼ同様な産状を示すが、量的には微量である。重晶石中に単独で、あるいは方鉛鉱や黄銅鉱などとともに認められる (Fig. 3E)。鏡下では淡青灰色を呈し、反射多色性は微弱である。異方性は明瞭で、暗灰色～灰色の変化を示す。EPMA 分析で得られた化学式は、Cu と Ag の原子数の和を 2 とすると $\text{Cu}_{0.74}\text{Ag}_{1.26}\text{S}_{1.04}$ である (Table 2)。本鉱物の化学式については、Skinner *et al.* (1966)

が $\text{Cu}_{0.8+x}\text{Ag}_{1.2-x}\text{S}$ ($X \leq 0.02$), Robinson and Morton (1971) が $\text{Cu}_{0.72}\text{Ag}_{1.28}\text{S}_{0.91}$ をそれぞれ与えているが、餌釣鉱床産マッキンストリー鉱の Cu と Ag の比は Robinson and Morton (1971) の示す式にほぼ一致している。なお、黒鉱鉱床産マッキンストリー鉱の EPMA 分析値については、Matsukuma *et al.* (1974) により小坂上向第 4 鉱床からのデータが報告されている。これによると、その化学式は $\text{Cu}_{0.81-0.83}\text{Ag}_{1.17-1.19}\text{S}_{0.95-1.05}$ で表され、これは餌釣鉱床産のものとは異なり、Skinner *et al.* (1966) の式に一致している。

Fig. 5. Photomicrograph of electrum etched by $\text{CrO}_3 + \text{HCl}$ reagent for 15 seconds. The grain is the same as Fig. 4A. A, before etching; B, after etching. Abbreviations are the same as in Fig. 3.

5. アージロド鉱

アージロド鉱は鉱体北部の細粒緻密質塊状黒鉱鉱石から見い出された。100 μm 以下の粒径で重晶石中に方鉛鉱・銅藍とともに産する (Fig. 3F) ほか、四面銅鉱・閃亜鉛鉱・斑銅鉱などとの共生も認められる。鏡下では褐色を帯びた灰色を呈し、多色性、異方性はほとんど認められない。EPMA 分析では微量の Cu, Fe, As が検出されたが、化学式は $\text{Ag}_{7.88}\text{Cu}_{0.12}\text{Fe}_{0.02}\text{Ge}_{1.01}\text{As}_{0.06}\text{S}_{5.91}$ であり、ほぼ理想式 (Ag_8GeS_6) に近い化学組成を示している (Table 2)。

6. 四面銅鉱

四面銅鉱は黒鉱鉱石の主要構成鉱物として、また、黄鉱、硫化鉱では微量鉱物として認められる。黒鉱鉱石中の四面銅鉱は閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄銅鉱・黄鉄鉱などと密雑組織を示すことが多いが、これらの鉱物の一種、もしくは数種とコロフォーム組織を形成したり、結晶周縁を交代するものも認められる。

鉱石試料 18 個に含まれる四面銅鉱の EPMA 分析によると、全体として As-Sb 間で幅広い組成変動を示

Fig. 6. Line scanning profiles on characteristic X-rays in electrum.

A, sample No. 80102303, grain No. 25; B, sample No. 80102303, grain No. 35; C, sample No. 82083104, grain No. 79. Py, pyrite; other abbreviations are the same as in Fig. 3.

し、Zn と Fe の量比はすべて $\text{Zn} > \text{Fe}$ である (佐藤・小野, 1988)。鉱種別に四面銅鉱の含銀量と $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$ との関係を見ると、塊状黒鉱では 10 試料すべてで含銀量が 1 atom.% 以下であり、そのうち 9 試料が $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As}) < 0.5$ である (Fig. 7)。これに対し、礫状黒鉱 (試料数 4) では $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As}) < 0.5$ のものは含銀量が 0.6 atom.% 以下 (試料数 2) であるが、 $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As}) > 0.5$ のもので 3.1~7.8 atom.% (試料数 2) の高い含銀量を示している。また、黄鉱と硫化鉱に微量に伴われる四面銅鉱の $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$ は、前者で > 0.5 (試料数 2)、後者で < 0.5 (試料数 2) であるが、含銀量とともに 0.1 atom.% 以下と低い値を示す。

V. 閃亜鉛鉱の FeS 量と流体包有物の均質化温度

塊状黒鉱中の黄鉄鉱と共生する閃亜鉛鉱について、

Table 2. Electron microprobe analyses of silver minerals

sample number	Ag	Cu	weight %					S	Total
			Fe	Ge	As	Sb			
A 81092209	56.4	29.5	-	-	-	-	16.1	102.0	
B 80102312	66.5	10.2	-	-	5.8	0.8	16.1	99.4	
C 80102312	64.7	22.2	-	-	-	-	15.9	102.8	
D 81092210	75.4	0.7	0.1	6.5	0.4	-	16.8	99.9	

	Ag	Cu	atomic %					S
			Fe	Ge	As	Sb		
A 81092209	35.1	31.2	-	-	-	-	33.7	
B 80102312	45.2	11.8	-	-	5.7	0.5	36.8	
C 80102312	41.5	24.2	-	-	-	-	34.3	
D 81092210	52.5	0.8	0.1	6.7	0.4	-	39.4	

A, stromeyerite; B, pearceite; C, mckinstryite; D, argyrodite; -, not analyzed.

Fig. 7. Plot of Ag content versus Sb/(Sb+As) ratio of fahlore.

Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, S の 6 元素の定量を EPMA によって行った。使用機器および分析条件は前述の四面銅鉱の場合と同様であり、標準試料には合成 FeS と純金属を用いた。なお、塊状黒鉱の閃亜鉛鉱にはしばしば懸滴状の微粒黄銅鉱が多く含まれているので、分析の際にはこの点に注意を払った。分析結果を Table 3 に示す。Cu は最大 2.1 wt.% 検出されたが、分析値全体の Cu と Fe の量を原子比でみると、両者に明瞭な相関性がみられず、Cu 量が黄銅鉱の影響によるものとは断定できない。従って、FeS 量は Fe の分析値から直接求めた。FeS 量をエレクトラムと接する粒子とそうでない粒子とでみると、それぞれ 0.0~0.2 mole%, 0.0~1.9 mole% の範囲にあり、後者で高い値を示すことが多い。しかし、Cd 含有量はいずれの粒子においても 0.1~0.2 wt.% のものが多く、Mn は検出限界以下である。

黒鉱中の閃亜鉛鉱のうち、比較的粗粒で透明度が高い粒子では約 30 μm 以下の気液 2 相包有物が観察される。これらのうち、産状から初成包有物と判断される流体包有物の室温における液相と気相の容積比は、見かけ上およそ 8:2 程度であり、著しい変動はみられない。この流体包有物から得られた均質化温度を閃亜鉛鉱の産状別にみると、礫状黒鉱の礫を構成する閃亜鉛鉱（鉱石試料数 1, 包有物数 14）で 236~283°C（平均値 262°C, 標準偏差 $\sigma=12^\circ\text{C}$ ）、塊状黒鉱（5, 44）で 210~279°C（248°C, $\sigma=15^\circ\text{C}$ ）、また、塊状黒鉱のなかで玉髓質石英とともに空隙を充填した産状の粗粒閃亜鉛鉱（2, 62）では 165~230°C（197°C, $\sigma=13^\circ\text{C}$ ）であり（Fig. 8）、この順に温度の低下が認められる。これ

Table 3. Electron microprobe analyses of sphalerite

sample number	Zn	Fe	Cu	wt.% Cd	Mn	S	Total	FeS mole %
80102303	64.6	0.1	2.1	0.4	0.0	32.4	99.6	0.2
81092209	65.9	0.0	0.1	0.2	0.0	32.3	98.5	0.0
81092211	65.5	0.0	0.0	0.2	0.0	33.1	98.8	0.0
84110109	65.0	0.1	0.1	0.1	0.0	34.1	99.4	0.2
81092206	66.6	0.3	0.1	0.2	0.0	33.4	100.6	0.5
81092207	66.5	0.0	0.3	0.2	0.0	33.3	100.3	0.0
81092211	64.8	1.1	0.4	0.2	0.0	33.2	99.7	1.9
82083101	66.3	0.4	0.1	0.2	0.0	33.4	100.4	0.7
84110109	66.9	0.1	0.1	0.1	0.0	32.9	100.1	0.2

Upper: associated with electrum.

Lower: not associated with electrum.

はおそらく黒鉱生成の早期から晩期にかけて、鉱液の温度が低下したことを示していると考えられる。なお、鉱石の主体を占める塊状黒鉱の採取位置による均質化温度の変化は、とくに認められない。塩濃度については測定数が 1 個のみであるが、塊状黒鉱中の閃亜鉛鉱から 3.3 wt.% NaCl 相当の値（均質化温度は 242°C）が得られた。

VI. 考察

以上、餌釣鉱床の含金銀鉱石と金銀鉱物、閃亜鉛鉱の化学組成と流体包有物について述べたが、これらを基に鉱石の含銀量と鉱物組成との関係、金銀鉱物の特徴とその生成環境について若干の考察を行う。

1. 黒鉱鉱石の含銀量と銀鉱物組成

黒鉱鉱石のバルク試料の含銀量と鏡下における銀鉱物の相対的量比、四面銅鉱の含銀量をまとめて Table 4 に示す。黒鉱鉱石の含銀量は全体として 20~1,260 ppm の幅広い値を示すが、これを ①>500 ppm, ②100~500 ppm, ③<100 ppm と区分すると、それぞれの値を示す鉱石の鉱物組成には以下の差異が認められる。①はすべて塊状の鉱石であり、いずれも四面銅鉱に比較的富み、エレクトラムを少量含む。このうち、1,000 ppm 以上ととくに高い含銀量を示す鉱石ではピアス鉱やマッキンストリー鉱も認められる。②は細粒の塊状黒鉱と礫状黒鉱であり、その大部分では四面銅鉱が普通に認められる。細粒塊状黒鉱では①の鉱石に比べてエレクトラムに富んでおり、ストロメリア鉱が普通に認められることが多い。③の鉱石はいずれも四面銅鉱に乏しく、1 試料でエレクトラムが含まれる以外にはそのほかの銀鉱物は認められない。従って、鉱石の含銀量はストロメリア鉱、ピアス鉱とともに、四面銅鉱の量比にも大きく支配されていると考えられる。

黒鉱中の四面銅鉱は一般に As-Sb 間で幅広い組成

Fig. 8. Histograms of homogenization temperatures of primary fluid inclusions in sphalerite.

A, breccia-like black ore; B, massive black ore; C, coarse-grained sphalerite filling cavities.

変動を示し、かつ Ag 量と Sb 量には明瞭な相関関係が知られている。例えば、3 atom.% 以上の Ag を含む四面銅鉱は $Sb > As$ であり、1 atom.% 以下のものは $Sb < As$ であることが多い (山岡・根建, 1980; 佐藤・小野, 1988)。餌釣鉱床の高含銀量を示す塊状黒鉱中の四面銅鉱は後者に属し、含銀量は必ずしも高くはないものの、鏡下で普通に観察される程度に含まれている場合は、鉱石の含銀量は少なくとも 100 ppm 以上になり、時として 500 ppm に達するものと考えられる。銀を微量に含有する鉱物として、四面銅鉱のほかの方鉛鉱が考えられるが、EPMA 分析では Ag は検出されなかった。釈迦内黒鉱鉱床産方鉛鉱の含銀量は、原子吸光分光分析によると 110~330 ppm であり (Nishiyama, 1974)、餌釣鉱床の場合もこれとほぼ同程度で、鉱石の銀品位に直接関係するものではないと思われる。

2. 金銀鉱物の性質とその生成環境

餌釣鉱床のエレクトラムは 30 μm 以下の細粒なものが卓越すること、その形状が多様であること、方鉛鉱ともっとも密接な共生関係を示すことなどの点で釈迦内 (浦島・佐藤, 1968)、小坂・内の岱西 (佐藤・嶋崎, 1969)、深沢 (佐藤ら, 1976a)、松木 (佐藤ら, 1976b)、銀山 (佐藤ら, 1981) など北鹿地域の他の黒鉱鉱床と共通した性質を有している。しかし、それらエレクトラムの化学組成や単一粒子の金銀分布の状態は各鉱床によって多様である。例えば、含銀量が 30~40 atom.% の範囲に集中し、ほぼ均質な金銀分布を示す

Table 4. Silver content and relative amount of silver minerals in black ore

sample number	Ag in ore (ppm)	Ag mineral					Ag atom.% in Fa	Th (°C)
		El	Str	Pc	Mck	Arg		
A	81092209	380	○	○		○	0.1	279
	81092210	170	○	○		○	0.0	
	80102303	310	●		●	○	0.5	
	80102312	1260	△		△	○	0.3	
	81092205	520			△	●	1.0	
B	82083103	210	●	○		○	0.0	264
	81092211	1110	△		△	●	0.3	
	81092206	56	△			○	0.9	
	82083101	530	△			○	0.7	
C	82083104	710	△			○	1.0	262
	81092207	180	△		△	△	7.8	
	80102307	72	○			△	0.6	
	81092203	20				△	0.2	
	81092204	270	△			○	3.1	

A, fine-grained massive black ore; B, medium- and coarse-grained massive black ore; C, breccia-like black ore. El, electrum; Str, stromeyerite; Pc, pearceite; Mck, mckinstryite; Arg, argyrodite; Fa, fahlore; Th, average of homogenization temperature. Symbols denote the amount of each mineral (● abundant, ○ common, △ rare).

餌釣鉱床のエレクトラムは深沢鉱床のそれ (丹野・大串, 1981) と極めて類似しているが、含銀量が 4.7~18.6 atom.% と低い値の銀山 (佐藤ら, 1981) や 100% から 20% 以下までの広範囲な組成変動を示す古遠部 (嶋崎ら, 1970)、そして不均質性の著しい松木 (佐藤ら, 1976b) などとは異なっている。餌釣と深沢では重晶石に富み、緻密質塊状黒鉱が卓越するなど鉱石の産状や性状も類似しており、礫状黒鉱が卓越して重晶石や四面銅鉱に乏しい銀山や礫状の半黒鉱・黄鉄質黒鉱に富み、空隙の多い鉱石が卓越する松木とは異なっている。エレクトラムの含銀量や単一粒子内の組成変動の差異は、エレクトラムの化学組成を支配する鉱液の温度、pH、Cl 濃度、 H_2S 濃度、Au と Ag の濃度比などの条件 (鹿園, 1981) の差異、あるいはそれらの変動の程度を反映していると考えられるが、このことは鉱石の性状の差異にも関連していると思われる。

餌釣鉱床の閃亜鉛鉱に含まれる流体包有物の均質化温度は、閃亜鉛鉱の産状によって差異が認められるが、金銀が濃集している塊状黒鉱鉱石では 210~279°C の範囲で、多くは 230~270°C に集中している。底生有孔虫から推定される黒鉱鉱床生成時の海の深度は、最大でも 2,500~3,000 m 程度 (Kitazato, 1979; 的場, 1983) であることと流体包有物の塩濃度から推定される均質化温度の圧力補正值 (Potter, 1977) は、大きく見積もっても約 20°C であるので、補正值を 10~20°C とすると、塊状黒鉱鉱石は主として約 240~290°C の範囲内で生成したと考えられる。黒鉱鉱液中の金の存在状態については必ずしも明確ではない (鹿園, 1981) が、上述の温度範囲では主として $Au(HS)_2^-$ 錯体として存在していると考えられる (一國, 1977; Hannington and Scott, 1989; Large *et al.*, 1989)。

Fig. 9. Log a_{S_2} -temperature diagram showing FeS content of sphalerite (Sp) and solubility of $Au(HS)_2^-$ (modified after Hannington and Scott, 1989). Contours of $Au(HS)_2^-$ concentration are calculated as pH=5 and 250 ppm H_2S . Bn, bornite; Cp, chalcopryrite; Py, pyrite.

Fig. 9 に示すように $Au(HS)_2^-$ 錯体は高い硫黄活動度のもとで溶解度が大きく、金を効率よく運搬する (Hannington and Scott, 1989)。餌釣鉱床の電気トラムと接する閃亜鉛鉱の FeS 量が 0.2 mole % 以下と非常に低いことと、電気トラムを含む鉱石中には斑銅鉱—黄鉄鉱—黄銅鉱の組み合わせがしばしば認められることから、鉱石沈殿時の硫黄活動度はかなり高かったと考えられ、このことが鉱石中の金品位が高い要因であると思われる。 $Au(HS)_2^-$ 錯体から金が沈殿する要因として、鉱液の (1) 温度の低下、(2) 沸騰、金属硫化物の沈殿、希釈および酸化による H_2S の活動度の減少、(3) pH の低下があげられる (Seward, 1984)。これらのなかで、流体包有物の気相/液相比に著しい変動がみられないこと、黒鉱鉱液の pH は 4.5 ± 0.3 と見積もられること (Pisutha-Arnond and Ohmoto, 1983) から、餌釣鉱床の電気トラムの沈殿が鉱液の沸騰や pH の低下によって生じたとは考えにくい。ところで、Large *et al.* (1989) は、タスマニア西方に分布するいくつかの火山成塊状硫化物鉱床の金が $Au(HS)_2^-$ 錯体として運搬され、鉱液と海水が混合した結果、鉱液の温度低下と H_2S の酸化および希釈による H_2S 濃度の低下 (SO_4^{2-}/H_2S 比の上昇) が起こり、金が沈殿したと述べている。餌釣鉱床の電気トラムが濃集している鉱石が細粒で重晶石に富む塊状黒鉱であることからみて、本鉱床の金の沈殿もこれと同

様なプロセスで生じた可能性が高いと考えられる。この際の鉱液の温度低下は、流体包有物の均質化温度が $230 \sim 270^\circ C$ に集中していることから、 $30 \sim 40^\circ C$ 程度であったと推定される。次に金属硫化物の沈殿による H_2S 活動度の低下の有無についてみると、黒鉱鉱床の初期における鉱液の全金属/ H_2S モル濃度比は温度が高くなるにつれて減少し、約 $250^\circ C$ 以上で < 1 となるとみられるが、この温度で $Zn \geq H_2S$ である場合も想定される (Ohmoto *et al.*, 1983)。従って、多量の閃亜鉛鉱や方鉛鉱を初めとする硫化鉱物の沈殿が電気トラムの晶出に寄与した可能性もあると思われる。

また、餌釣鉱床の銀鉱物としてアージロド鉱 (Ag_8GeS_6) が見いだされたが、黒鉱鉱床からのゲルマニウム鉱物は現在までゲルマン鉱 ($Cu_{13}Fe_2Ge_2S_{16}$) (竹内ら, 1956; 浦島ら, 1968)、レニエル鉱 ($Cu_{10}(Zn, Cu)(Ge, As)_2Fe_4S_{16}$; Bernstein, 1986) (宮崎ら, 1978; 林ら, 1985)、コルサ鉱 ($Cu_{26}V_2(As, Sn)_6S_{32}$; Orlandi *et al.*, 1981) (松隈・由井, 1979) が知られている。これらの鉱物はいずれも例外なく斑銅鉱と密接な共生関係を有するほか、その多くが高品位な金銀鉱石中に認められている。従って、上述したように硫黄活動度が高く、金が濃集するような条件下ではゲルマニウム鉱物も生成しやすいであろう。

以上、餌釣鉱床の含金銀鉱石の生成要因を温度と鉱物組み合わせや閃亜鉛鉱中の FeS 量から推定される硫黄活動度から述べてきたが、これらは深沢鉱床角掛沢鉱体の高い金銀品位を示し、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、四面銅鉱、重晶石を主とする緻密質黒鉱の値とほとんど一致している (褐色を呈する黒鉱に含まれる重晶石の流体包有物の均質化温度: $209 \sim 280^\circ C$, 吉田・向山, 1982; エレクトラムと共生する閃亜鉛鉱の FeS 量: 0.08~0.20 mole %, 丹野・大串, 1981)。従って、両鉱床では金銀の沈殿に関して非常に類似した環境にあったと考えられ、電気トラムの性質が共通しているのもこれを反映していると推察される。なお、他の黒鉱鉱床の金銀鉱石については、現在のところ電気トラムや閃亜鉛鉱の化学組成、流体包有物のいずれもが調べられた例は少数なので、黒鉱鉱床における金銀鉱化作用をより明確にするためには、この点について今後さらに検討して見る必要がある。

VII. ま と め

本研究の結果をまとめると以下の通りである。

(1) 餌釣鉱床の鉱石は重晶石に富む塊状黒鉱を主体とし、礫状黒鉱、黄鉱、硫化鉱、珪質鉱を少量伴う。

これらの鉱石の含銀量は細粒緻密質塊状黒鉱 (170~1,260 ppm) と中粒~粗粒塊状黒鉱 (56~1,110 ppm) で高い値を示す。礫状黒鉱 (20~270 ppm) はやや低く、黄鉱 (36~68 ppm)、硫化鉱 (14~15 ppm)、珪質鉱 (19 ppm) はいずれも 100 ppm 以下である。

(2) 金銀を主成分とする鉱物として、エレクトラム、ストロメリア鉱、ピース鉱のほか少量のマッキンストリー鉱、アージロド鉱が認められる。これらの鉱物は、その多くが細粒緻密質塊状黒鉱に含有されている。

(3) 鉱石の含銀量は銀を主要成分とするピース鉱、ストロメリア鉱などとともに、鉱石の主要鉱物で微量の銀を含む四面銅鉱 (0.0~7.8 atom.% Ag) の量比にも大きく支配される。

(4) エレクトラムはとくに重晶石に富む褐色細粒緻密質塊状黒鉱に濃集しており、30 μm 以下で方鉛鉱と共生するものが卓越する。エレクトラムの含銀量は 30~40 atom.% に集中し、ほぼ均質な組成を有する。

(5) 閃亜鉛鉱に含まれる流体包有物の均質化温度は、礫状黒鉱、塊状黒鉱、塊状黒鉱中の空隙を充填した粗粒閃亜鉛鉱でそれぞれ 236~283°C、210~279°C、165~230°C である。圧力補正を考慮すると、金銀鉱物を多く伴う塊状黒鉱の生成温度は約 240~290°C の範囲内であると推定される。また、この鉱石のエレクトラムと接する閃亜鉛鉱の FeS 量は 0.2 mole % 以下であることから、高い硫黄活動度のもとで金が $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 錯体として運搬され、鉱液と海水との混合に起因する温度低下と酸化および希釈による H_2S 濃度の低下によって沈澱した可能性が高いと考えられる。

(6) 以上の性質は、同じ北鹿ペーゼン中央部に位置する深沢鉱床の細粒緻密質塊状黒鉱と酷似しており、両鉱床における金銀鉱化作用の類似性を示唆している。

謝 辞 本研究にあたり、調査の御便宜を賜った同和鉱業株式会社の関係各位に対し、厚くお礼申し上げます。また、北海道大学大学院工学研究科修士課程在学中に実験等の御協力を頂いた小林俊樹、小杉 亨の各氏にお礼を申し上げます。さらに、匿名の査読者の方々に有益な御指摘と御意見を頂いた。記して深謝申し上げます。

引用文献

Bernstein, L.R. (1986), Renierite, $\text{Cu}_{10}\text{ZnGe}_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$ -

$\text{Cu}_{11}\text{GeAsFe}_4\text{S}_{16}$: a coupled solid solution series. *Amer. Mineral.*, **71**, 210-221.

Hall, H.T. (1967), The pearceite and polybasite series. *Amer. Mineral.*, **52**, 1311-1321.

Hannington, M.D. and Scott, S.D. (1989), Sulfidation equilibria as guides to gold mineralization in volcanogenic massive sulfides: evidence from sulfide mineralogy and the composition of sphalerite. *Econ. Geol.*, **84**, 1978-1995.

林謙一郎、菊谷 正、荻木浅彦 (1985), 秋田県古遠部鉱山産含砒素レニエル鉱、岩鉱, **80**, 451-458.

広瀬和世、石山大三、石川洋平、松枝大治 (1988), 青森県温川鉱床第 5 鉱体の黒鉱及び含金珪鉱鉱化作用. 秋田大学鉱山学部研究報告, 第 9 号, 9-18.

一国雅巳 (1977), エレクトラムの組成から推定された黒鉱鉱液の H_2S 濃度. 鉱山地質, **27**, 331-333.

Kitazato, H. (1979), Marine paleobathymetry and paleotopography of the Hokuroku district during the time of the Kuroko deposition, based on foraminiferal assemblages. *Mining Geol.*, **29**, 207-216.

Komuro, K. (1984), Textures of the Kuroko ores from the Ezuri mine, Akita Prefecture. *Mining Geol.*, **34**, 251-262.

Komuro, K. and Sasaki, A. (1985), Sulfur isotope ratio of frambooidal pyrite in Kuroko ores from the Ezuri mine, Akita Prefecture, Japan. *Mining Geol.*, **35**, 289-293.

Large, R.R., Huston, D.L., McGoldrick, P.J. and Ruxton, P.A. (1989), Gold distribution and genesis in Australian volcanogenic massive sulfide deposits and their significance for gold transport models. *Econ. Geol.*, Mon. 6, 520-535.

的場保望 (1983), 黒鉱生成時の古水深に関する最近の論争について. 鉱山地質特別号, 第 11 号, 251-261.

松隈寿紀 (1966), 鉱石中の金銀の賦存状態について. 浮選, 第 30 号, 11-20.

松隈寿紀 (1985), 黒鉱鉱床の金銀. 日本の金銀鉱石, 第 3 集, 日本鉱業会, 155-193.

松隈寿紀, 由井俊三 (1979), 釈迦内鉱山第 11 鉱体の斑銅質鉱石と含 Ge・Sn 鉱物の産状と共生. 秋田大学鉱山学部地下資源研究施設報告, No. 45, 91-104.

Matsukuma, T., Niitsuma, H., Yui, S. and Wada, F. (1974), Rare minerals from Kuroko ores of the Uwamuki deposits of the Kosaka mine, Akita Prefecture, Japan. *Mining Geol.*, Spec. Issue, No. 6, 349-361.

宮崎敏男, 加藤邦明, 飯田幸平 (1978), 釈迦内鉱山第 11 鉱体の産状. 鉱山地質, **28**, 151-162.

Nishiyama, T. (1974), Minor elements in some

- sulfide minerals from the Kuroko deposits of the Shakanai mine. *Mining Geol.*, Spec. Issue, No. 6, 371-376.
- Ohmoto, H., Mizukami, M., Drummond, S.E., Eldridge, C.S., Pisutha-Arnond, V. and Lenagh, T.C. (1983), Chemical processes of Kuroko formation. *Econ. Geol.*, Mon. 5, 570-604.
- Orlandi, P., Merlino, S., Duchi, G. and Vezzalini, G. (1981), Colusite: A new occurrence and crystal chemistry. *Can. Mineral.*, **19**, 423-427.
- Pisutha-Arnond, V. and Ohmoto, H. (1983), Thermal history, and chemical and isotopic compositions of the ore-forming fluids responsible for the Kuroko massive sulfide deposits in the Hokuroku district of Japan. *Econ. Geol.*, Mon. 5, 523-558.
- Potter, R.W., II (1977), Pressure corrections for fluid-inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H₂O. *J. Research U.S. Geol. Survey*, **5**, 603-607.
- Robinson, B.W. and Morton, R.D. (1971), Mckinstryite from the Echo Bay mine, N.W.T., Canada. *Econ. Geol.*, **66**, 342-347.
- 佐藤寿一 (1966), 釈迦内鉱床産含金鉱石について. 北海道鉱山学会誌, **22**, 1-6.
- 佐藤寿一, 小野修司 (1988), 四面銅鉱の組成と反射率・硬度. 鉱山地質, **38**, 401-406.
- 佐藤寿一, 荒金敏光, 伊藤俊彦, 小野修司 (1981), 秋田県銀山黒鉱鉱床の鉱石鉱物. 日本鉱業会誌, **97**, 1-6.
- 佐藤寿一, 荒金敏光, 前田寛之, 萩原洋一 (1976a), 最近開発された黒鉱鉱床の鉱石とエレクトラムー深沢鉱床一. 北見工業大学研究報告, **7**, 411-423.
- 佐藤寿一, 白幡浩志, 前田寛之, 長野伸泰 (1976b), 最近開発された黒鉱鉱床の鉱石とエレクトラムー松木鉱床一. 北見工業大学研究報告, **7**, 425-439.
- 佐藤壮郎, 嶋崎吉彦 (1969), 秋田県小坂鉱山内の岱西鉱床におけるエレクトラムの産状と性質. 鉱山地質, **19**, 333-340.
- 佐藤庸一, 佐々木幸一 (1980), 餌釣鉱床の開発探鉱と現況について. 鉱山地質, **30**, 89-99.
- Seward, T.M. (1984), The transport and deposition of gold in hydrothermal systems. In *Gold '82: The Geology, Geochemistry and Genesis of Gold Deposits* (Foster, R.P., ed.), A.A. Balkema, Pub., Rotterdam, 165-181.
- 鹿園直建 (1981), 黒鉱鉱床およびエピソード金—銀脈脈鉱床産 electrum の化学組成とその支配要因. 鉱山地質特別号, 第 10 号, 259-267.
- 嶋崎吉彦, 佐藤壮郎, 鶴飼和子 (1970), 黒鉱鉱石中の金銀の分布—V—古遠部鉱山産エレクトラム (演旨). 鉱山地質, **20**, 59.
- 正路徹也 (1992), 1991 年度の資源探査. 資源地質, **42**, 131-144.
- Skinner, B.J., Jambor, J.L. and Ross, M. (1966), Mckinstryite, a new copper-silver sulfide. *Econ. Geol.*, **61**, 1383-1389.
- 竹内常彦, 南部松夫, 鈴木 勝, 岡田広吉 (1956), 上北鉱山の含ゲルマニウム鉱石について. 鉱山地質, **6**, 231-243.
- 丹野由美子, 大串 融 (1981), 黒鉱鉱床の金銀鉱物の産状—深沢鉱床の例—. 昭和 56 年度全国地下資源関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, [M] 金銀の賦存状態, 17-19.
- 豊口徹郎 (1975), 原子吸光分析法による鉱石中の金銀定量. 日本金銀鉱石, 第 1 集, 日本鉱業会, 133-151.
- 浦島幸世, 佐藤寿一 (1968), 釈迦内黒鉱鉱床の含金鉱石並びに自然金. 鉱山地質, **18**, 11-24.
- 浦島幸世, 佐藤寿一, 須知 修 (1968), 釈迦内黒鉱鉱床産ゲルマン鉱と硫砒銅鉱. 北海道鉱山学会誌, **24**, 23-29.
- 山田亮一, 須山俊明, 大串 融 (1987), 温川鉱床の高含金珪鉱について. 鉱山地質, **37**, 109-118.
- 山岡一雄, 根建心具 (1980), 黒鉱鉱床産四面銅鉱とその累帯構造. 岩鉱特別号, 第 2 号, 97-104.
- 吉田哲雄, 向山 広 (1982), 流体包有物研究による秋田県深沢鉱床の生成環境. 日本鉱業会誌, **98**, 477-482.
- Yui, S. and Ishitoya, K. (1983), Some textures of the ores from the Ezuri Kuroko deposits, Akita Prefecture, Japan. *Econ. Geol.*, Mon. 5, 224-230.