

こうやま 萩市高山斑れい岩中の黄銅鉱と斑銅鉱について

北風 嵐 (学術展示資料館) 小松隆一 (応用化学専攻) 麻川明俊 (応用化学専攻)

Chalcopyrite and bornite in the Kouyama gabbro, Hagi, Yamaguchi Prefecture, Japan

Arashi KITAKAZE (Museum of Sugaki Ore Collection), Ryuichi KOMATSU (Material Chemistry),
Akitosi ASAKAWA (Material Chemistry),

Abstract: Chalcopyrite and bornite occur in the Kouyama gabbroic body, Hagi, Japan, and mainly studied for their texture and chemical compositions. Chalcopyrite has a polysynthetic twinning, and including string-like bornite. Bornite having lattice intergrowth of chalcopyrite, show polysynthetic twinning which chalcopyrite lattice is different orientation along their boundary. Concerning the mineral relations and compositions, they are thought to be crystallized at about 550°C, at intermediate sulfur fugacity.

Key Words: bornite, chalcopyrite, polysynthetic twin, Kouyama gabbroic complex, diorite, two pyroxene gabbro

はじめに

山口県萩市須佐地域に分布する高山斑れい岩体中の地質概略、岩石の磁氣的性質、岩石中の硫化鉱物、磁鉄鉱とチタン鉄鉱の化学組成や組合せに関しては既に報告している(北風他¹⁾、北風・小松^{2) 3) 4) 5) 6) 7)}。

北風・小松^{3) 5)}は斑れい岩中に Cu-Fe-S 系硫化鉱物、さらに各種の含 Ni-Co 硫化鉱物を見出しており、

結果の一部は既に公表されている(北風・小松⁷⁾)。

斑れい岩中には少量ながら、普遍的に黄銅鉱および斑銅鉱が認められ、両者は密接に組合って産する。

これらの鉱物は世界的に見て比較的希な組織を呈して産するので、それらの組織、構造、化学組成などについて報告する。

高山斑れい岩体について

高山斑れい岩体は山口県萩市東北部の須佐地域の中央部に位置し(Fig. 1)、島根県県境に近い。

高山はほぼ単独峯(532m)で周囲より一段高く聳えている(Fig. 2)。

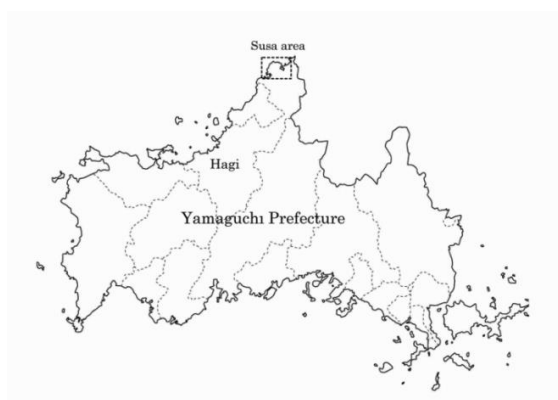


Figure 1. Location map of Kouyama, Susa area, Hagi city, Yamaguchi Prefecture, Japan.



Figure 2. Distant view of Kouyama mountain from the Nagaiso Coast.

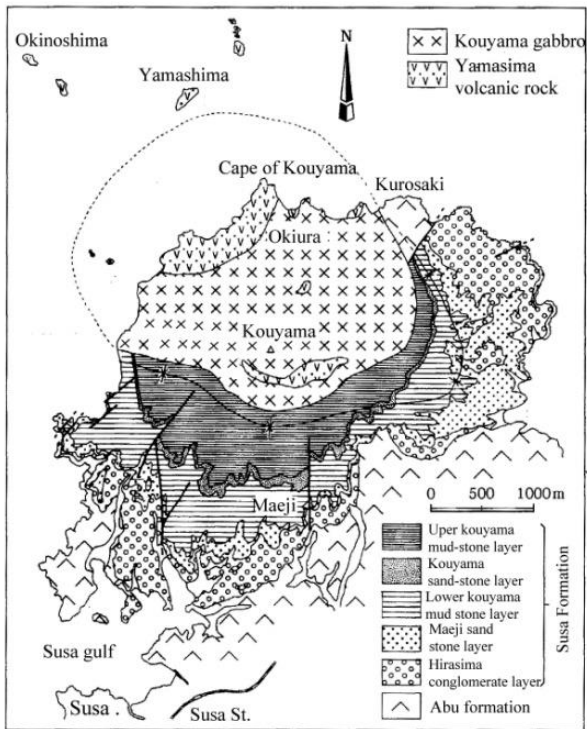


Figure 3. Geological map around Kouyama area (modified after Nishimura *et al.* ⁸⁾).

高山を中心とする地質図は Figure 3 のようで、斑れい岩は高山の北を中心とする楕円形岩体であり、山頂より北部に広く分布している。

西村ほか⁸⁾によると高山斑れい岩体は須佐層群中に貫入し、接触変成作用で周囲約 500m は種々のホルンヘルスを形成している (15Ma)。地質図上では区別されていないが、斑れい岩体は主に優白色を呈す

高山斑れい岩の構成鉱物

上記した場所から岩石標本を採取し、その研磨薄片を作製して、岩石の構成鉱物などについて検討した。岩石を構成する造岩鉱物は単斜輝石、斜方輝石、斜長石を主として少量の角閃石、黒雲母、不透明鉱物 (磁鉄鉱やチタン鉄鉱) を随伴する。希に燐灰石が認められた。

斑銅鉱や黄銅鉱は上記造岩鉱物の結晶粒間を充填し、不規則な粒状を呈して産する。時には肉眼的な大きさのものも認められる。斑銅鉱の産出は局部的であるが、黄銅鉱は少量ながら閃緑岩や斑れい岩中

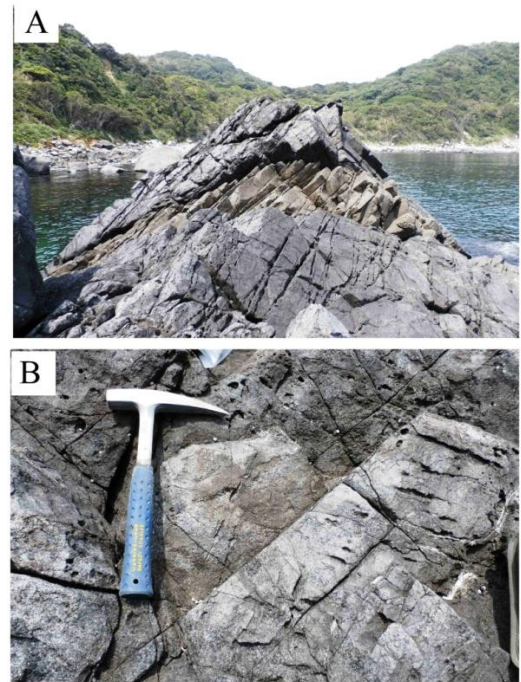


Figure 4. Outcrop of two-pyroxene gabbro including bornite and chalcocopyrite.

A: Outcrop at Northern coast of the Okiura village.

B: Two-pyroxene gabbro and diorite at near top of outcrop

A.

る岩石 (閃緑岩と称する) と暗緑灰色の岩石 (両輝石斑れい岩) とに分類できる。閃緑岩は岩体の周辺部 (高山山頂付近、高山岬周辺) に分布している。一方、両輝石斑れい岩は岩体の北部 (沖浦部落北部 ~ 黒崎付近の海岸) に見られる。斑銅鉱と黄銅鉱の共生は沖浦部落北方の海岸に露出する斑れい岩中ののみ見出された。

に広く認められる。

黄銅鉱と斑銅鉱の組織

黄銅鉱と斑銅鉱を含む両輝石斑れい岩の研磨薄片は Fig. 5 の様で、黄銅鉱や斑銅鉱は磁鉄鉱やチタン鉄鉱と同様斜方輝石、単斜輝石、斜長石の粒間を充填して認められる。また、黄銅鉱や斑銅鉱はしばしば磁鉄鉱およびチタン鉄鉱と共生して産する (Fig. 6)。

Fig. 5 の赤丸部分を拡大した反射顕微鏡写真を示せば Fig. 7 の様である。

Fig. 7A に磁鉄鉱と黒雲母の空隙を充填した黄銅鉱の産状を示している。十字ニコル下では明瞭な集片

双晶が認められる (Fig. 7B)。一部細脈状に銅藍により交代されている。

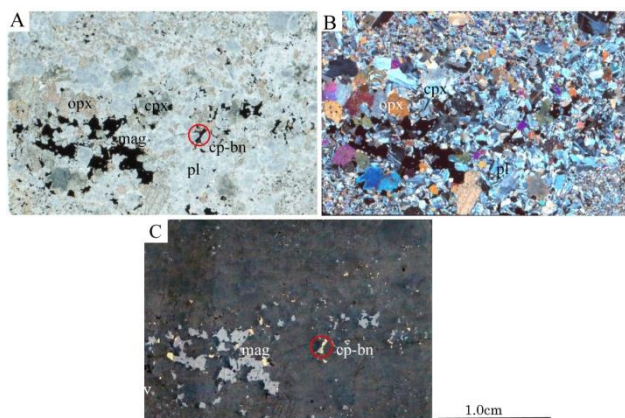


Figure 5. Photographs for polished thin section of two-pyroxene gabbro from the Northern coast of the Okiura village (2013052605).

A: Open nicol , B: Close nicols, C: Reflected light. cp: chalcopyrite, bn: bornite, opx: orthopyroxene, cpx: clinopyroxene,

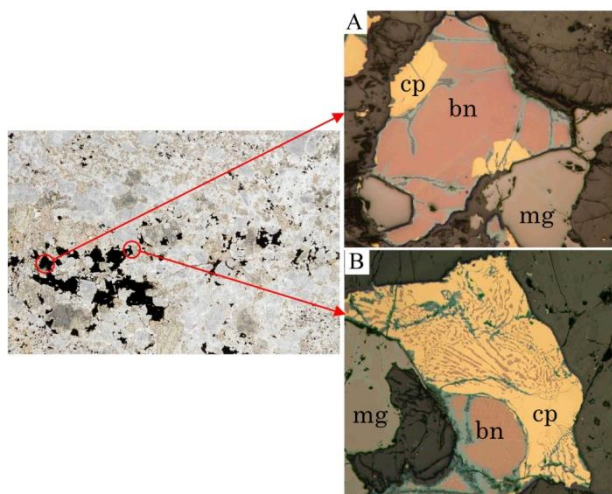


Figure 6. Photographs for polished thin section of same sample shown in Fig. 5

A: Bornite (bn) rich grain associating with chalcopyrite (cp), and magnetite (mg).
B: Chalcopyrite rich grain with bornite and magnetite.

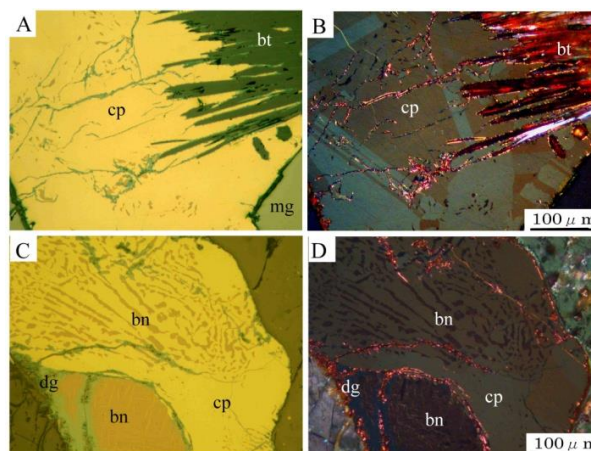


Figure 7. Photomicrographs of chalcopyrite and bornite in part of red circle in Fig. 5 (detail description see in the text).

A: Chalcopyrite (cp) interspaced in magnetite (mg) and biotite (bt)
B: Same part of A under closed nicols, chalcopyrite shows polysynthetic twinning
C: Chalcopyrite with bornite having string-like form associating with bornite having lattice intergrowth of chalcopyrite same position of Fig. 6B.
D: Same part of C under closed nicols.
dg: digenite, bt: biotite

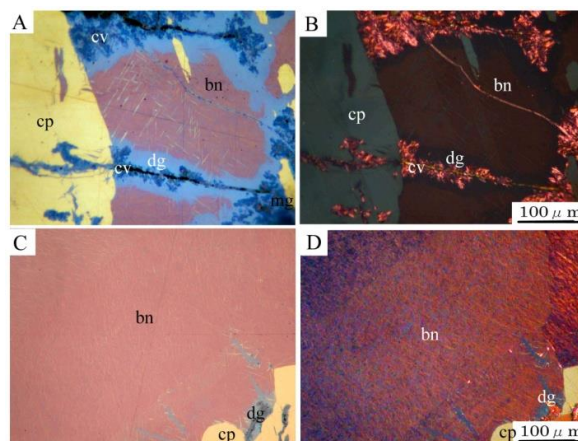


Figure 8. Photomicrographs of bornite in part of red circle in Fig. 5 (detail description see in the text).

A: Bornite with lattice of chalcopyrite associating with chalcopyrite crystal, and partly replaced by digenite (dg) and covellite (cv).
B: Same part of A under closed nicols, bornite shows polysynthetic twinning
C: Bornite having very thin lattice of chalcopyrite as position of Fig. 6A.
D: Same part of C under closed nicols.

斑銅鉱と共生する黄銅鉱の産状はFig. 7Cのように、紐状を呈する斑銅鉱を含む黄銅鉱やこれを含まない粒子があり、この黄銅鉱は集片双晶が明瞭であった (Fig. 7D)。共生する斑銅鉱中には微細な黄銅鉱葉片が認められる。

斑銅鉱の顕微鏡的性質は Fig. 8 に示すように微細な黄銅鉱葉片を含んでいる (Fig. 8A, C)。斑銅鉱は

銅鉱物の EPMA 分析結果

銅鉱物の EPMA 分析はキーエンス製 VE-9800 走査電子顕微鏡に EDAX 製 GENESIS spectrum システムを取り付けた EDX で、加速電圧 20kV で行なった。装置で求めた値は合成斑銅鉱、黄銅鉱、黄鉄鉱などの標準物質から求めた補正曲線を用いて最終的な分析値を得た。黄銅鉱葉片を含む斑銅鉱に関しては電子ビームを $400 \mu\text{m}^2$ ($20 \times 20 \mu\text{m}$) の範囲に広げて分析した。

黄銅鉱葉片を含む斑銅鉱の分析値 (バルク組成) を Table 1 に示している。この斑銅鉱は異方性が強く Cu, Fe および S の他の元素の可能性があったが、これらの三元素以外の元素は検出限界以下であった。

Table 1. Analytical data for chalcopyrite lamella bearing bornite
By EPMA From the Kouyama gabbro

| | Cu ₂ FeS ₄ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|----------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|
| Weight % | | | | | | |
| Cu | 63.31 | 63.00 | 62.80 | 62.55 | 62.40 | 62.10 |
| Fe | 11.13 | 11.30 | 11.50 | 11.75 | 11.73 | 11.90 |
| S | 25.56 | 25.76 | 25.80 | 25.91 | 25.85 | 25.92 |
| Total | 100.00 | 100.06 | 100.10 | 100.21 | 99.98 | 99.92 |
| Atomic % | | | | | | |
| Cu | 50.00 | 49.64 | 49.44 | 49.15 | 49.14 | 48.89 |
| Fe | 10.00 | 10.13 | 10.30 | 10.51 | 10.51 | 10.66 |
| S | 40.00 | 40.23 | 40.26 | 40.35 | 40.35 | 40.45 |
| Atomic ration (total atoms=10) | | | | | | |
| Cu | 5.000 | 4.964 | 4.944 | 4.915 | 4.914 | 4.889 |
| Fe | 1.000 | 1.013 | 1.030 | 1.051 | 1.051 | 1.066 |
| S | 4.000 | 4.023 | 4.026 | 4.035 | 4.035 | 4.045 |

普通集片双晶を呈し (Fig. 8B)、双晶の向により黄銅鉱葉片の方向が変化している (Fig. 8A, B)。非常に微細な黄銅鉱葉片を含む斑銅鉱 (Fig. 8C) は十字ニコール下では異常なほどの強い異方性を呈し (Fig. 8D)、集片双晶も認められる。普通斑銅鉱は二次的に方輝銅鉱や銅藍により交代されている。

表には比較のため斑銅鉱の理想式の値も掲げている。分析値は理想式に比較して若干 Fe および S が大きく、Cu の少ない値が得られた。この値は初生の斑銅鉱固溶体の組成を表している。

黄銅鉱の分析値はその理想式よりわずかに Cu に富み、Fe に欠乏しているが、(Cu+Fe) : S 比はほ 1 : 1 と S の量は一定な値であった (Table 2)。

Table 2. Chemical compositions for chalcopyrite including bornite lamella

| | CuFeS ₂ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------------|--------------------|--------|-------|-------|-------|--------|
| Weight % | | | | | | |
| Cu | 34.63 | 34.73 | 34.89 | 34.90 | 35.02 | 35.12 |
| Fe | 30.43 | 30.33 | 30.13 | 30.03 | 29.95 | 29.98 |
| S | 34.94 | 34.96 | 34.91 | 34.90 | 34.95 | 34.92 |
| Total | 100.00 | 100.02 | 99.93 | 99.83 | 99.92 | 100.02 |
| Atomic % | | | | | | |
| Cu | 25.00 | 25.07 | 25.22 | 25.25 | 25.31 | 25.37 |
| Fe | 25.00 | 24.91 | 24.78 | 24.72 | 24.63 | 24.64 |
| S | 50.00 | 50.02 | 50.00 | 50.03 | 50.06 | 49.99 |
| Atomic ration (total atoms=4) | | | | | | |
| Cu | 1.000 | 1.003 | 1.009 | 1.010 | 1.012 | 1.015 |
| Fe | 1.000 | 0.997 | 0.991 | 0.989 | 0.985 | 0.986 |
| S | 2.000 | 2.001 | 2.000 | 2.001 | 2.002 | 2.000 |

また、二次的に生成した方輝銅鉱の分析値を Table 3 に示している。

Table 3. Analytical data of digenite by EPMA replacing bornite

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Average |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|---------|
| Weight % | | | | | | | | | | | |
| Cu | 77.45 | 77.53 | 76.47 | 77.00 | 77.89 | 76.64 | 76.95 | 75.54 | 76.58 | 76.76 | 76.88 |
| Fe | 0.83 | 0.74 | 1.11 | 0.75 | 0.81 | 1.94 | 1.50 | 1.88 | 1.59 | 1.45 | 1.36 |
| S | 22.54 | 22.55 | 22.61 | 22.45 | 22.51 | 22.65 | 22.46 | 22.44 | 22.53 | 22.58 | 22.53 |
| Total | 100.82 | 100.82 | 100.19 | 100.20 | 101.21 | 101.23 | 100.91 | 99.86 | 100.70 | 100.79 | 100.67 |
| Atomic % | | | | | | | | | | | |
| Cu | 62.93 | 63.00 | 62.40 | 62.94 | 63.11 | 61.94 | 62.48 | 61.84 | 62.24 | 62.33 | 62.52 |
| Fe | 0.77 | 0.68 | 1.03 | 0.70 | 0.75 | 1.78 | 1.39 | 1.75 | 1.47 | 1.34 | 1.17 |
| S | 36.30 | 36.32 | 36.57 | 36.37 | 36.15 | 36.28 | 36.14 | 36.41 | 36.29 | 36.33 | 36.31 |
| Atomic ration (total atoms=11) | | | | | | | | | | | |
| Cu | 6.923 | 6.930 | 6.864 | 6.923 | 6.942 | 6.813 | 6.872 | 6.803 | 6.846 | 6.856 | 6.877 |
| Fe | 0.084 | 0.075 | 0.113 | 0.077 | 0.082 | 0.196 | 0.152 | 0.193 | 0.162 | 0.147 | 0.128 |
| S | 3.993 | 3.995 | 4.022 | 4.000 | 3.976 | 3.991 | 3.975 | 4.005 | 3.992 | 3.997 | 3.995 |

まとめおよび考察

萩市須佐地域に広く分布する高山斑れい岩体中、沖浦部落北方の海岸に露出する両輝石斑れい岩中に少量ながら含まれている黄銅鉱および斑銅鉱に関して、それらの組織や化学組成について検討した。

黄銅鉱および斑銅鉱は造岩鉱物の結晶粒間を充填して両者が密接に共生して産する。黄銅鉱中にはしばしば紐状斑銅鉱が認められる。このような黄銅鉱の組成はその理想式より若干 Cu に富むことから、このような黄銅鉱は初生的には黄銅鉱固溶体として生成し、温度低下により、紐状斑銅鉱葉片を離溶したものと推定される。また、黄銅鉱には普遍的に集片双晶が認められ、高温で生成したことを表していると考えられる。黄銅鉱の集片双晶の生成に関しては未解決であるが、一般的にスカルン鉱床産のものに多く認められ、高温で生成したものと考えられる。

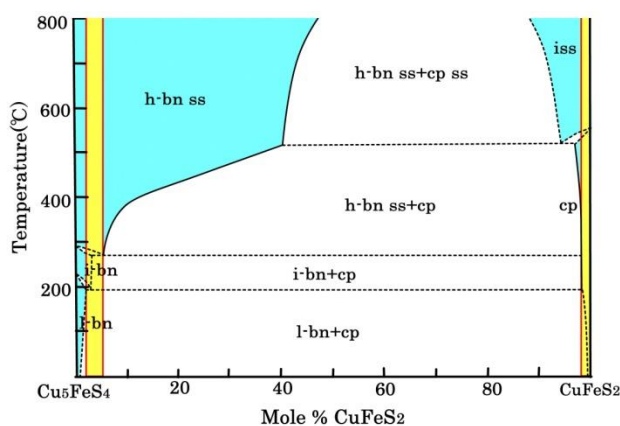


Figure 9. Schematic phase diagram of Cu_5FeS_4 (bornite) - CuFeS_2 (chalcopyrite) join (modified after Sugaki⁹⁾, Morimoto¹⁰⁾, Barton¹¹⁾, Sugaki¹⁰⁾, Grguric *et al.*¹²⁾ and Tsujimura and Kitakaze¹⁴⁾). Yellow parts are compositional range for bornite solid solution and chalcopyrite solid solution from the Kouyama gabbro.

b-bn ss: high-form bornite solid-solution, i-bn: intermediate, form bornite, l-bn: low-form bornite, iss: isocubanite solid solution.

謝辞

岩石の研磨薄片作製には東北大学理学部伊藤嘉紀および大山次男両氏にご協力頂いた。また、本研究

参考文献

¹⁾ 北風嵐、伊東洋典、小松隆一、渋谷五郎 “萩市高山斑れい岩中のバナジウムに富む磁鉄鉱について (要旨) ”、山口地学会誌、**70**、16、2013。

これらの現象を斑銅鉱-黄鉄鉱間の相関係 (Fig. 9、図は Sugaki⁹⁾, Morimoto¹⁰⁾, Barton¹¹⁾, 苮木¹¹⁾, Grguric *et al.*¹²⁾ and Tsujimura and Kitakaze¹⁴⁾などの資料を基に改変) から見ると黄銅鉱 (図中の黄色の範囲) は初生的には Cu-Fe-S 系の中間固溶体 (iss) 固溶体として晶出後、温度低下に伴う硫黄分圧の上昇により、黄銅鉱に変化し (約 550°C)、この時の相変化により双晶し、その後紐状斑銅鉱を離溶したものと推定される。

また、黄銅鉱と共生する斑銅鉱中には極めて微細な葉片状黄銅鉱を含んでいる。このような斑銅鉱は集片双晶を呈し、双晶面を境に黄銅鉱葉片の方向が異なっている。この現象は初生的には高温で斑銅鉱固溶体 (図中の斑銅鉱側の黄色の範囲: 斑銅鉱の分析値: バルク組成から黄銅鉱成分を分配した値) として生成したものが、温度低下により高温型斑銅鉱固溶体から中温型斑銅鉱に転移する温度 (約 265°C) で双晶し、その後中間型斑銅鉱固溶体から黄銅鉱葉片が離溶したものと推定される。

この岩石中の磁鉄鉱-チタン鉄鉱組合の生成温度は 600~700°C の範囲であると推定されている。黄銅鉱や斑銅鉱固溶体はその産状から磁鉄鉱やチタン鉄鉱生成後と考えられ、その生成温度は 550°C 程度であると推定される。

高山斑れい岩中の硫化鉱物には磁硫鉄鉱や黄鉄鉱が全く含まれていなく、フレッチャー鉱などの Me_3S_4 (リンネ族鉱物) が産出することから、その生成は比較的 Cu (Ni, Co) に富み、硫黄分圧が中程度の流体から晶出したものと推定される。

上記硫化鉱物の生成後、二次的に方輝銅鉱や銅藍が主に斑銅鉱、一部黄銅鉱を交代している。また、岩石表面や割れ目に二次的に生成した孔雀石も認められる。

に要した費用の一部は山口大学山口学プロジェクトよった。記して感謝の意を表します。

²⁾ 北風嵐、小松隆一、“山口県萩市高山斑れい岩中の鉱石鉱物の研究 (II) とくに含バナジウム磁鉄鉱について (要

- 旨) ”、日本鉱物科学会 2014 年年会講演要旨集、212、2014。
- ³⁾北風嵐、小松隆一(2014b)山口県萩市斑れい岩中の鉱石鉱物の研究(II)とくにフレッチャー鉱について(要旨)。日本鉱物科学会2014年年会講演要旨集、213 (R7□P02)、2014。
- ⁴⁾北風嵐、小松隆一、“萩市高山斑れい岩中の含バナジウム磁鉄鉱について、とくにバナジウム資源としてのポテンシャル、資源地質、**65**、29-32、2015。
- ⁵⁾北風嵐、小松隆一”高山斑れい岩中の硫化鉱物(要旨)”。山口地学会誌、73, 11, 2015。
- ⁶⁾北風嵐、小松隆一、“萩市高山斑れい岩中の磁鉄鉱とチタン鉄鉱の化学組成について”山口大学工学部研究報告、**66**、53-80、2015。
- ⁷⁾北風嵐、小松隆一、“萩市高山斑れい岩中からの Ni に富む幌満鉱の新発見 “、岩石鉱物科学、**45**、(印刷中)。
- ⁸⁾西村祐二郎、今岡照喜、金折祐司、亀岡敦 (2012) 山口県地質図 第3版 (15 万分 01) および同説明書。山口地学会、167p。
- ⁹⁾Sugaki, A. Studies on the join $\text{Cu}_5\text{FeS}_4\text{-CuFeS}_2$, as geothermometer”, *Jour. Japan. Ass. Mineral. Petrol. Economic geol.*, **53**, 1-18, 1955.
- ¹⁰⁾Morimoto, N. “ Structures of two polymorphic forms of Cu_5FeS_4 ”. *Acta Crystallogr.* **17**, 351–350, 1964.
- ¹¹⁾Barton, P. B. “Solid solutions in the system Cu-Fe-S. Part I: The Cu-S and CuFe-S joins”. *Econ. Geol.* **68**:455–465 , 1973.
- ¹²⁾菅木浅彦、“離溶組織とその問題点” 菅木浅彦編 鉱石顕微鏡と鉱石組織、167-209、テラ学術出版、東京。
- ¹³⁾Grguric, B.A., Putnis, A. and Harrison, R., “, An investigation of the phase transitions in bornite (Cu_5FeS_4) using neutron diffraction and differential scanning calorimetry” *Amer. Miner.*, **83**, 1231-1239, 1998.
- ¹⁴⁾Tsujimura, T., and Kitakaze, A. “New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800°C; constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid”, *Neues Jahrb. Mineral. Monat.*, **2004**, 433-444, 2004.