

山口県萩市高山斑れい岩からの Ni に富む幌満鉱の新発見

New occurrence of Ni-rich horomanite from the Kouyama gabbro, Hagi city,
Yamaguchi Prefecture, Japan

北風 嵐 (Arashi KITAKAZE)*

小松 隆一 (Ryuichi KOMATSU)**

Ni-rich horomanite is found from the chalcopyrite-bearing (1.0–1.5 mode%) layer in the Kouyama gabbroic body, Hagi city, Yamaguchi Prefecture, western Japan and as second occurrence in the world.

It occurs as inclusions in chalcopyrite interspaced with silicate minerals, vanadium-bearing magnetite and ilmenite. It is often associated with siegenite and is secondarily replaced by violarite. Chalcopyrite associating with Ni-rich horomanite commonly shows the polysynthetic twin.

Analytical data for horomanite obtained by EPMA are Cu: 0.56–2.19, Fe: 23.01–25.32, Ni: 37.45–41.35, Co: 1.56–4.03 and S: 32.85–33.32 wt%. Their variations are small for inner grain or another grain. The atomic ratio of (Cu + Fe + Ni + Co): S correlates well with ideal formula of 9 : 8 for horomanite. In addition, Ni content in metal ratio for (Cu + Co): Fe: Ni (at%) ranges from 52 to 59 and is Ni-rich than that of original horomanite from the Horoman peridotite. Horomanite might be considered to be continuous solid solution ranging from 3.0 to 5.5 in terms of Ni(+Co) content. Therefore, general formula for horomanite is thought to be $(\text{Fe} + \text{Cu})_{6-x}(\text{Ni} + \text{Co})_{3+x}\text{S}_8$ ($0 < x < 2.5$).

Keywords: Ni-rich horomanite, Chalcopyrite, Siegenite, Violarite, Kouyama gabbro

I. はじめに

山口県萩市須佐地域の高山斑れい岩体^{こうやま}の山頂付近では残留磁気が強く、「須佐高山の磁石」として国の天然記念物に指定されている。この岩体は須佐層群に貫入し、接触変成作用を与えている (15 Ma)。その後には斑れい岩の結晶分化作用がおこり、多様な岩相を形成し、14 Ma には終息したものと考えられている (西村ら, 2012)。

この斑れい岩は主に斜長石、斜方輝石、単斜輝石、角閃石、不透明鉱物 (磁鉄鉱やチタン鉄鉱) と少量の黒雲母、燐灰石から構成され、それらの量比により石英閃緑岩、斜長岩斑れい岩、両輝石斑れい岩など様々な岩相を呈している。主要な造岩鉱物の斜長石、両輝石についてはすでに研究されてきているが (富田・山口, 1970; Yamaguchi *et al.*, 1975; 山口・富田, 1979, 1980; 田野崎・三浦,

1984), 不透明鉱物 (磁鉄鉱, チタン鉄鉱) についてはわずかに山口 (1987) の報告があるのみである。最近, 北風・小松 (2014a, 2015a) がこの磁鉄鉱中に平均 2.2 wt% V_2O_3 が含有されていることを発見し, バナジウム資源としてのポテンシャルについて報告している。

この岩体中の硫化鉱物についてはほとんど研究されてきていない。最近, 北風・小松 (2015b) が斑銅鉱, 黄銅鉱, 輝銅鉱, 銅藍などの硫化鉱物が産出することを報告している。また斑銅鉱に富む岩相から産出したフレッチャー鉱: $\text{Cu}(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{S}_4$ についても北風・小松 (2014b, 2015b) が報告している。

今回, フレッチャー鉱が産出するのは異なる岩相から黄銅鉱や含 Ni-Co 硫化鉱物と共生する幌満鉱を見出した。今回の発見は世界で第 2 例目の報告であり, その産状, 共生関係および化学組成などについて報告する。

doi: 10.2465/gkk.160224

(平成 28 年 2 月 24 日受付, 平成 28 年 7 月 29 日受理, 平成 28 年 9 月 24 日早期公開. 担当編集委員: 林 謙一郎)

* 山口大学工学部学術展示資料館。山口県宇部市常盤台 2 丁目 16-1

** 山口大学大学院理工学研究科。山口県宇部市常盤台 2 丁目 16-1

* Museum of Sugaki Ore Collection, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611, Japan Email: Kitakaze@yamaguchi-u.ac.jp

** Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611, Japan

幌満鉱：(Ni, Fe, Co, Cu)₉S₈は北海道幌満かんらん岩中から新鉱物として、日本で最初に発見された鉱物である(北風, 1998, 2010; Kitakaze *et al.*, 2011)が、未だに世界的

にも他の産地からの報告例は全く無く、非常に稀な鉱物である。



Fig. 1. Photographs of polished thin section for chalcopyrite-bearing plagioclase gabbro from the Kouyama (Left and right: 3.0 cm). (A) Under transmitted light. (B) Same as (A) under closed nicols. (C) Under reflected light. opx, orthopyroxene; cpx, clinopyroxene; pl, plagioclase; cp, chalcopyrite.

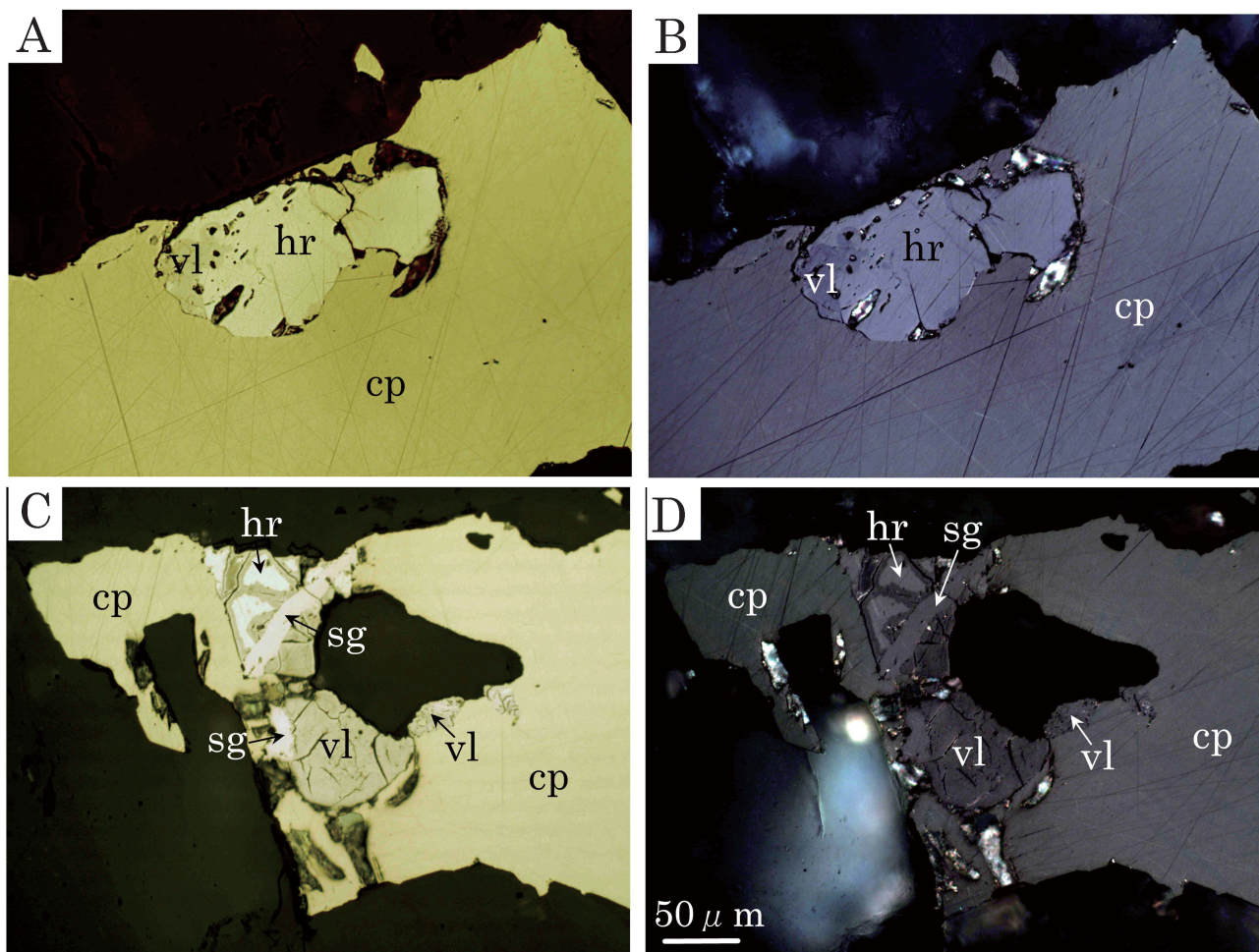


Fig. 2. Photomicrographs for horomanite from the Kouyama gabbro. (A) Horomanite (hr) included in chalcopyrite (cp) and partly replaced by violarite (vl) under open nicol. (B) Same as (A) under closed nicols. Horomanite shows weak anisotropism and chalcopyrite show the polysynthetic twin. (C) Horomanite associated with chalcopyrite and siegenite (sg) and secondarily replaced by violarite. (D) Same as (C) under closed nicols.

Table 1. Selected analytical data of horomanite obtained by EPMA from the Kouyama, Hagi, Japan

Weight%						Atomic%				
Cu	Fe	Ni	Co	S	Total	Cu	Fe	Ni	Co	S
1.49	24.88	35.76	4.48	32.84	99.45	1.08	20.45	27.96	3.49	47.02
1.51	24.62	36.09	4.50	32.83	99.55	1.09	20.23	28.20	3.50	46.98
1.21	26.58	36.22	3.03	33.40	100.44	0.86	21.58	27.98	2.33	47.24
2.57	23.28	36.40	4.25	32.61	99.11	1.87	19.24	28.62	3.33	46.94
1.49	24.30	36.74	3.88	32.85	99.26	1.08	20.01	28.78	3.03	47.11
0.96	24.98	36.93	3.69	32.91	99.47	0.69	20.51	28.85	2.87	47.07
1.04	24.90	37.14	3.93	33.00	100.01	0.75	20.35	28.88	3.04	46.98
1.28	24.33	37.20	4.33	32.87	100.01	0.92	19.91	28.96	3.36	46.85
0.92	26.26	37.32	2.91	33.11	100.52	0.66	21.35	28.86	2.24	46.89
0.90	25.65	37.44	2.79	32.94	99.72	0.65	21.01	29.17	2.17	47.00
1.75	23.32	37.70	4.48	33.16	100.41	1.25	19.00	29.22	3.46	47.06
1.60	23.35	37.94	4.03	32.97	99.89	1.15	19.13	29.56	3.13	47.03
0.95	23.64	38.13	4.27	33.00	99.99	0.68	19.33	29.66	3.31	47.01
1.37	24.41	38.37	2.54	33.02	99.71	0.99	20.00	29.91	1.97	47.13
1.11	24.37	38.73	2.89	33.37	100.47	0.79	19.81	29.94	2.23	47.24
1.98	24.17	38.95	2.25	32.93	100.28	1.42	19.74	30.26	1.74	46.84
1.22	24.67	39.20	2.26	33.30	100.65	0.87	20.03	30.27	1.74	47.09
1.52	23.64	39.27	1.94	32.81	99.18	1.10	19.49	30.79	1.52	47.11
1.30	24.18	39.65	2.46	33.25	100.84	0.93	19.61	30.59	1.89	46.98
0.73	24.04	39.89	1.93	32.86	99.45	0.53	19.76	31.18	1.50	47.03
1.38	24.26	40.09	1.72	33.32	100.77	0.98	19.68	30.94	1.32	47.08

II. 産 状

幌満鉱は高山斑れい岩体の黄銅鉱に富む粗粒斜長石斑れい岩(黄銅鉱のモード値:約1.1%)中,主として黄銅鉱と組み合って少量産する(Fig. 1)。この岩石中には黄銅鉱が散在しており,磁鉄鉱やチタン鉄鉱量は比較的少ない。

鏡下で黄銅鉱と珪酸塩鉱物(斜長石,単斜輝石,斜方輝石など)の粒界付近の黄銅鉱中に20–70 μm大の粒状を呈して産出する(Fig. 2)。黄銅鉱に比べて明るく白色味を呈し,両者は明瞭に識別できる。研磨硬度は黄銅鉱とほぼ同じ程度である。同じような組成のペントランド鉱より柔らかく,弱い多色性や異方性を示す事で,ペントランド鉱とは識別できる。まれにラメラ状ジーン鉱とも組み合わせ(Figs. 2C and 2D),一部2次的にピオラ鉱により交代されている。幌満鉱と共生する黄銅鉱には普遍的に集片双晶が認められる。

III. 化学組成

EPMA分析はキーエンス製VE-9800走査型電子顕微鏡にEDAX製GENESIS spectrumシステムを取り付けたEDXを用い,測定は20 kVで行った。装置で求めた値(ZAF補正された値)を合成 $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$, CuFeS_2 , FeS_2 , NiS および CoS などの標準物質から求めた補正曲線で補正し,最終的な分析値を得た。

高山産幌満鉱のEPMA分析値はTable 1のようで,主としてFe, NiおよびSで,少量のCuおよびCoを含んでいる。その他の元素は検出限界以下であった。表には総原

Table 1. (Continure)

Atomic ratio ($\Sigma = 17$)				
Cu	Fe	Ni	Co	S
0.183	3.477	4.754	0.593	7.993
0.185	3.438	4.795	0.596	7.986
0.147	3.669	4.756	0.396	8.031
0.317	3.271	4.865	0.566	7.981
0.183	3.401	4.892	0.515	8.009
0.118	3.487	4.904	0.488	8.002
0.127	3.460	4.909	0.518	7.987
0.156	3.385	4.923	0.571	7.965
0.112	3.630	4.907	0.381	7.971
0.110	3.572	4.960	0.368	7.990
0.213	3.230	4.968	0.588	8.001
0.196	3.251	5.025	0.532	7.996
0.116	3.287	5.043	0.563	7.991
0.168	3.401	5.085	0.335	8.012
0.135	3.367	5.090	0.378	8.030
0.242	3.356	5.144	0.296	7.963
0.148	3.405	5.146	0.296	8.005
0.187	3.313	5.235	0.258	8.008
0.158	3.334	5.201	0.321	7.986
0.090	3.358	5.301	0.256	7.996
0.167	3.346	5.259	0.225	8.003

子数を17とした値も掲げている。

各元素の含有量はそれぞれCu: 0.56–2.19, Fe: 23.01–25.32, Ni: 37.45–41.35, Co: 1.56–4.03, S: 32.85–33.32 wt%で,同一粒子内では比較的均質であり,他の粒子との組成

差も僅かであった。総原子数を 17 とした値は多少の変化はあるが、平均的には $(\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Ni} + \text{Co}) : \text{S} = 9 : 8$ と幌満鉱の理想式と良く一致している。

Figure 3 に Fe, Co および Cu と Ni との原子数の関係を掲げている。Fe 量は多少のばらつきは有るが Ni 量の増加により若干減少する傾向が認められる。Cu は若干のばらつきは見られるが、ほぼ一定である。また、Co 量は Ni 量が大きくなるに従い小さくなる傾向が認められる。また、Cu 量と Fe 量との関係は Figure 4 のようで、Cu 量は Fe 量の増加に伴い減少する傾向が見られる。

これらの値を Fe-Ni-(Cu + Co)-S 三角図上にプロットすれば Figure 5 のようで、高山産の幌満鉱は幌満産のものに比し Ni に富み、Ni 量は 0.52-0.59 に集中するが、(Cu + Co)量は 0.02-0.10 とその変化は大きい。

また、(Fe + Cu)-(Ni + Co)-S 三角図上に示せば、Figure 6 のようで高山産のものは幌満産のものに比較して、(Ni + Co)/(Fe + Cu)比は大きい、S 量はほぼ等しい。

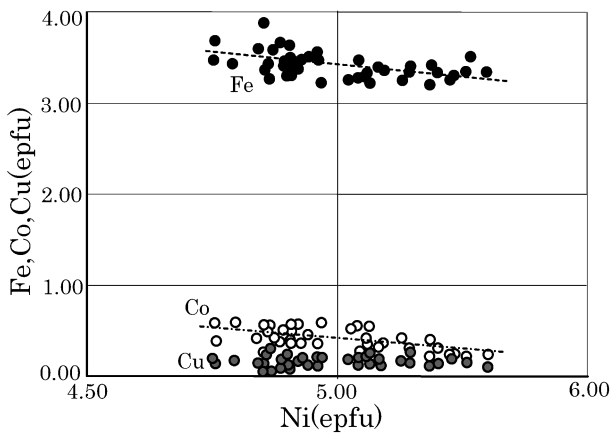


Fig. 3. Relationship of Fe, Co and Cu contents vs Ni content for horomanite. Fe and Co contents are decreased for increasing Ni content.

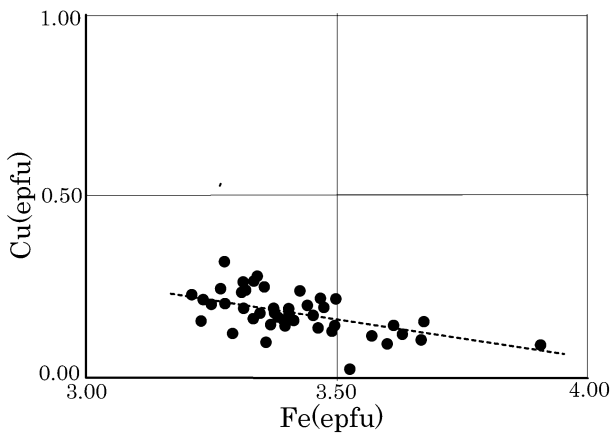


Fig. 4. Relationship between Cu and Fe contents for horomanite. Cu content is decreasing for increasing Fe content.

い。

IV. まとめおよび考察

萩市高山斑れい岩体中の黄銅鉱に富む岩相から世界で 2 例目となる幌満鉱を発見し、その産状、鉱物共生関係、化学組成を明らかにした。

高山産幌満鉱は原記載の幌満かんらん岩のものに比し、Ni に富むことから幌満鉱はペントランド鉱と同様に Fe ⇌ Ni の置換が、また Figure 3 から Co ⇌ Ni の置換が、さらに、Figure 4 から Cu ⇌ Fe の置換が考えられる。これらの現象を考慮して (Fe + Cu) 値と (Ni + Co) 値との関係を示せば Figure 7 のようで、両者の変化はほぼ直線的で、少なくとも (Fe + Cu) 値で 3.2-6.2 (Ni + Co) 値では 2.8-5.8 間で固溶体を形成しているものと考えられる。これらの結果から幌満鉱の一般式として $(\text{Fe} + \text{Cu})_{6-x}(\text{Ni} + \text{Co})_3 + x\text{S}_8$ ($0 < x < 2.5$) が考えられる。

また、幌満鉱はしばしばジーン鉱のラメラと組み、

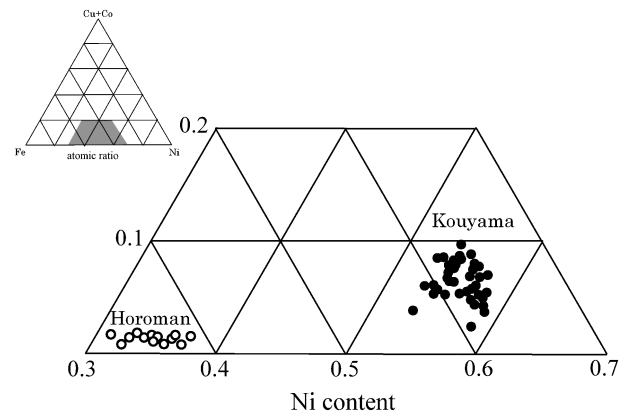


Fig. 5. Chemical composition of horomanite plotted in Fe-Ni-(Cu + Co) ternary diagram comparison with those from the Horoman peridotite.

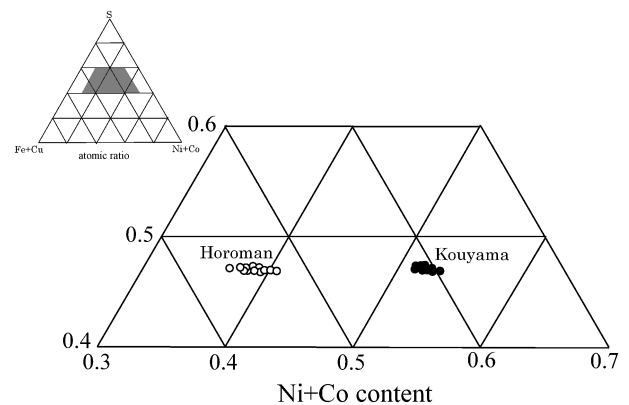


Fig. 6. Chemical composition of horomanite plotted in (Fe + Cu)-(Ni + Co)-S ternary diagram comparison with those from the Horoman peridotite.

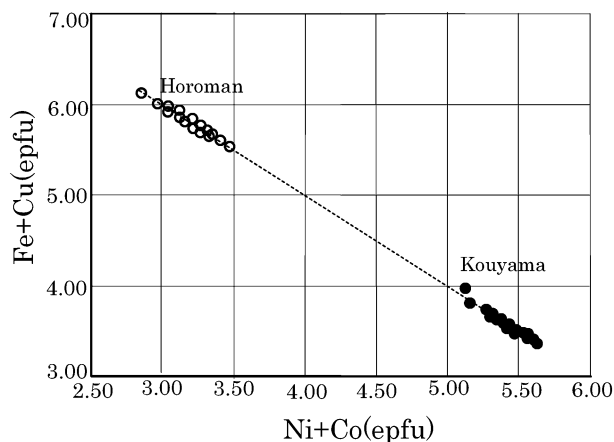


Fig. 7. Relationship between Fe + Cu and Ni + Co of horomanite from the Koyama gabbro including those from the Horoman peridotite.

幌満鉱が選択的にピオラ鉱により交代されていることから、高温で未知固溶体(幌満鉱-ジーケン鉱固溶体?)が生成し、温度低下により、この固溶体から幌満鉱中にラメラ状のジーケン鉱が離溶し、その後幌満鉱はピオラ鉱により2次的に交代されたもの(Fig. 2)と考えられる。

高山斑れい岩体中には幌満鉱のほかリンネ鉱属鉱物(AB_2S_4)のフレッチャー鉱、カロール鉱、ジーゲン鉱、ピオラ鉱や未知 Cu-Fe-Ni-Co 硫化鉱物などの含 Ni-Co 硫化鉱物が黄銅鉱や斑銅鉱に随伴して産しているが、これらについては別に報告する予定である。

正マグマ鉱床において含 Ni-Co 鉱物の初生鉱物は普通ペントランド鉱であるのに対して、高山ではジーゲン鉱やフレッチャー鉱などより硫黄に富む鉱物が初生的に産し(北風・小松, 2014b, 2015b), 若干硫黄分圧の高い生成環境であったと考えられる。

また、幌満かんらん岩中では幌満鉱のほか苜木鉱、様似鉱、ペントランド鉱などのペントランド鉱系鉱物(M_9S_8)が産出し、自然銅とも共生しており、高山が上記した硫黄成分に富むリンネ鉱が普遍的に産するに比し、硫黄分圧が低く、銅に乏しい生成環境であったと推定される。しかしながら、高山では上記の Co-Ni 硫化鉱物の生成環境に関してはさらに検討していく必要がある。

また、全岩分析を行っていないので、Ni, Co などのレアメタル元素の含有量や分布状況は明らかでなく今後の課

題である。

謝辞 本研究に供した研磨薄片の作製に関しては東北大学伊藤嘉紀氏および大山次男氏にお世話になった。また匿名の査読者(2名)から貴重なご意見とご指摘を頂いた。記して謝意を表す。

引用文献

- 北風 嵐(1998): 北海道幌満かんらん岩中の硫化鉱物. 岩鉱, **93**, 369-379.
- 北風 嵐(2010): 北海道幌満かんらん岩中の新鉱物幌満鉱, 苜木鉱および様似鉱について. 資源地質, **60**, 37-38.
- Kitakaze, A., Itoh, H. and Komatsu R. (2011): Horomanite, $(Fe, Ni, Co, Cu)_9S_8$, and samaniite, $Cu_2(Fe, Ni)_7S_8$, new mineral species from Horoman peridotite massif, Hokkaido, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **106**, 201-210.
- 北風 嵐, 小松隆一(2014a): 山口県萩市斑れい岩中の鉱石鉱物の研究(I)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** (R7-P01).
- 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).
- 北風 嵐, 小松隆一(2015a): 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.
- 北風 嵐, 小松隆一(2015b): 高山斑れい岩中の硫化鉱物(要旨). 山口地学会誌, **73**, 11.
- 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(15万分の1)および同説明書. pp. 167, 山口地学会.
- 田野崎隆雄, 三浦保範(1984): 山口県須佐高山ハンレイ岩体中の斜長石について(要旨). 日本地質学会学術大会講演要旨集, **91**, 468.
- 富田克敏, 山口佳昭(1970): 高山はんれい岩中の輝石とその離溶現象(要旨). 日本地質学会 第77年学術講演要旨, **291**.
- 山口佳昭(1987): 高山カルクアルカリ貫入岩体の石英閃緑岩中の磁鉄鉱—チタン鉄鉱. 島根大学地質学研究報告, **6**, 171-173.
- 山口佳昭, 富田克敏(1979): 高山はんれい岩中の角閃石(演旨). 三鉱学会連合学術演説講演要旨集, **96**.
- 山口佳昭, 富田克敏(1980): 高山はんれい岩にみられるホルンブレンド-アクチノ閃石-カミングトン閃石の不混和と局所平衡(演旨). 日本地質学会第87年学術大会講演要旨, **311**.
- Yamaguchi, Y., Tomita, K., Sawada, Y. (1975): Crystallization trend of zoned pyroxenes in quartz gabbro from the Koyama intrusive complex at Mt. Koyama, Yamaguchi Prefecture, Japan. *Memo. Geol. Soc. Japan. Studies on Rock Forming Minerals in Japan 1974*. **11**, 69-82, Geological Society of Japan.