

北海道、幌満かんらん岩体中の硫化鉱物

Sulfide minerals from the Horoman peridotite, Hokkaido, Japan

北 風 嵐 (Arashi KITAKAZE)*

Ni-bearing minerals such as pentlandite, heazlewoodite, unknown sulfide minerals X, Y and Z are found in the Horoman peridotite, Hokkaido, Japan. Cu-rich mineral of talnakhite, bornite and native copper also occurs associating with Ni-bearing minerals. Pentlandite has the compositional range from 4.276 to 5.238 in atomic ratio of Fe (total atoms=17) changing coexisting minerals. Unknown sulfide mineral X has composition with Cu: 0.010~0.144, Fe: 5.573~6.044: Ni: 2.800~3.392, Co: 0.047~0.109, S: 7.884~8.109 in atomic ratio (total atoms=17) and its ideal formula is $(\text{Fe}, \text{Cu})_6\text{Ni}_3\text{S}_8$. The compositional range of unknown sulfide mineral Y is Cu: 0.573~1.003, Fe: 5.783~6.154: Ni: 1.875~2.392, Co: 0.012~0.036, S: 7.953~8.099 in atomic ratio (total atoms=17), and most copper rich end corresponds to $\text{CuFe}_6\text{Ni}_2\text{S}_8$. Unknown sulfide mineral Z has ideal formula of $\text{Cu}_2\text{Fe}_5\text{Ni}_2\text{S}_8$. Pentlandite and unknown sulfide mineral X occur as primary minerals in the peridotite. Talnakhite and bornite are also found and has their ideal compositions.

Keywords: Pentlandite, Heazlewoodite, Unknown Cu-Fe-Ni sulfides, Talnakhite, Horoman peridotite

I. はじめに

筆者は卑金属元素の起源を知るため、ここ数年来火山岩中の卑金属を含む硫化鉱物について研究してきた(北風・青木, 1995; 北風, 1997)。今回これに関連して、マントル中での卑金属の存在状態を知るために、マントルに由来すると考えられている北海道、幌満かんらん岩体中の硫化鉱物についても検討した。

幌満かんらん岩体はマントルダイアピルと考えられており (Ozawa and Takahashi, 1995; 吉田・高橋, 1997), 蛇紋石化作用をほとんど受けていないので初生的な硫化鉱物を知るためには最適な岩石である。本岩体については多くの研究が報告されており (Nagasaki, 1966; Niida, 1974, 1984; Takahashi and Arai, 1989; Takahashi, 1991a, b, 1992; Frey *et al.*, 1991; Obata and Nishimoto, 1992; Takazawa *et al.*, 1992; Yosikawa *et al.*, 1993; 森下ら, 1995; 吉田・高橋, 1997), 岩体はみかけ上 Lower Zone と Upper Zone に大別される。それらは、斜長石レールズライト、

シンプレクタイトを含むスピネルレールズライト、レールズライト、ハルツバークジャイト及びダナイトから構成されている。岩体の温度圧力履歴などについては Ozawa and Takahashi (1995), Takahashi (1992, 1997) などの研究があり、Lower Zone は 900~950°C, Upper Zone は 1100~1150°C の初期温度であると考えられている。一方、鉱石鉱物に関する研究として、Takahashi and Arai (1989) によるスピネルの化学組成についての EPMA による研究があるが、硫化鉱物についての研究はほとんど無い状況である。

超苦鉄質岩石中の硫化鉱物については Lorand (1989a, b, c), Fleet and Stone (1990) などにより研究されて来ている。それらによると磁硫鉄鉱の他、含ニッケル鉱物としてペントランド鉱及び mss ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}-\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ の中間固溶体) が、また含銅鉱物として iss (Cu-Fe-S 系の中間固溶体)、黄銅鉱及びキューバ鉱などが報告されている。これらの鉱物は硫化物溶融体として珪酸塩鉱物に含有され、結晶化したものが、その冷却過程で硫黄成分が附加され、上記の硫化鉱物の組

(平成 10 年 6 月 1 日受付, 平成 10 年 11 月 16 日受理)

* 東北大学東北アジア研究センター, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉

* Center for Northeast Asian Studies, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

み合わせに変化したものと考えられている。しかしながら、後述するように、幌満かんらん岩の硫化鉱物はこれらの他に、銅成分に富む特異な環境で生成した硫化鉱物やその共生が認められる。これらの銅成分に富む鉱物の出現は本岩体の生成環境や冷却過程を推察する上で、重要な要素の一つであると考えられるので、鉱石鉱物について研究した。

筆者は主として幌満川に沿って、Niida (1984) による Lower Zone の斜長石レーンゾライト、シンプレクタイトを含むスピネルレーンゾライト、レーンゾライト、ハルツバージャイ及びダナイトなどの幌満かんらん岩体を構成する岩石を採取し、それらに含まれる鉱石鉱物、特に硫化鉱物について検討した。その結果、これらの岩石中にタルナカイト、未知 Fe-Ni-Cu-S 系鉱物などの銅成分に富む特異な硫化鉱物やペントランド鉱及びヒーズルウッド鉱などの含ニッケル鉱物を見出したので、これらの鉱物の産状、鉱物組み合わせ、化学組成などについて現在まで得られた知見を報告する。

II. 産出鉱石鉱物

本岩体の鉱石鉱物は大部分スピネルであるが、これにペントランド鉱、未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X、未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y、未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Z、ヒーズルウッド鉱 (Ni_3S_2)、トロイライト (FeS)、タルナカイト ($\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$)、斑銅鉱 (Cu_5FeS_4)、自然銅、磁鉄鉱などの鉱石鉱物を産する。これらのうち、含ニッケル鉱物は微量ながら斜長石レーンゾライト、シンプレクタイトを含むスピネルレーンゾライト、レーンゾライト中に普遍的に認められる。これら硫化鉱物の一部は後期の熱水作用あるいは天水により、二次鉱物に変化しているが、これらについては本稿では触れない。また、ダナイト中のものは、後期の交代作用を受け、硫化鉱物は残存していない。以下これらの初生的鉱石鉱物の産状、共生関係などについて簡単に述べる。

ペントランド鉱 鉱石顕微鏡下で 0.05~0.3 mm 大の不規則粒状を呈し、一般にレーンゾライトあるいは斜長石レーンゾライトのかんらん石、斜方輝石、ときに斜長石及びスピネルなどの結晶粒間を充填して単独に、あるいはトロイライトやヒーズルウッド鉱と密接に組み合って散在する (Fig. 1A)。しばしば 0.5~15 mm 大の肉眼的なものも認められる。鏡下で明るいクリーム色を帯びた白色を呈し、明瞭な劈開が認められるが、多色性及び異方性は見られない。普通トロイライトあるいはヒーズルウッド鉱及び自然銅、まれに磁

鉄鉱と共生する。ときにヒーズルウッド鉱の離溶葉片を含有することもある (Fig. 1B)。ペントランド鉱と下記の未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 X 及び Y との共生関係は両者の産出場所が異なり、またこれらが組み合わせる試料がないため、現在のところ不明である。

未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X 斜長石レーンゾライト、シンプレクタイトを含むスピネルレーンゾライト、レーンゾライト中のかんらん石、斜方輝石及び斜長石の結晶粒間を充填して認められ、ときに 1 mm 大の肉眼的なものもある。普通 0.1-0.5 mm 大の不規則形を呈し、未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y、トロイライト及び自然銅、まれに磁鉄鉱と組み合わせる。しばしば未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y により、へき開に沿って葉片状乃至網目状に交代する (Fig. 2A, B)。ときにその割れ目に沿って未知鉱物 Z により葉片状に交代されている (Fig. 2C)。鉱石顕微鏡下で、ペントランド鉱と同様に明るいクリーム色を帯びた白色を呈し、両者の区別はほとんど出来ないが、ペントランド鉱に比し、錆び易い。ペントランド鉱と同様に明瞭なへき開が認められる。多色性はほとんど認められないが、弱い異方性を示し、この点ペントランド鉱とは異なる。ペントランド鉱との共生関係は両者の岩体における産出範囲が異なり、これらを含む試料がないため、現在のところ不明である。

未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y 斜長石レーンゾライト、スピネルレーンゾライト中に認められ、鉱石顕微鏡下で 0.05~0.1 mm 大の不規則形を呈し、未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X のへき開に沿って葉片状ないし網目状を呈して交代する (Fig. 2A, B, C)。普通、未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X や Z と密雑に組み合わせるが、ときにトロイライト及び自然銅、まれに斑銅鉱及びタルナカイトとも共生する (Fig. 2D)。鏡下では未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X と同様、明るいクリーム色を帯びた白色を呈するが、それに比較し、若干赤色味を帯び、やや暗く、両者が共生する場合容易に区別される。その研磨面は非常に酸化し易く、短時間に赤褐色へ変化し、とくに銅成分に富むものはその変化が著しい (Fig. 2D)。多色性及び異方性はペントランド鉱と同様に認められない。

未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Z 鏡下でのみ認められ、0.002-0.01 mm 大の葉片状ないし細脈状を呈し、未知系鉱物 X 及び Y の割れ目に沿って交代して微量産する。鏡下では未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 X に類似するが若干黄色味を帯び、これら三者が組み合わせる場合には容易に識別できる (Fig. 2C)。多色性及び異方性は認められない。

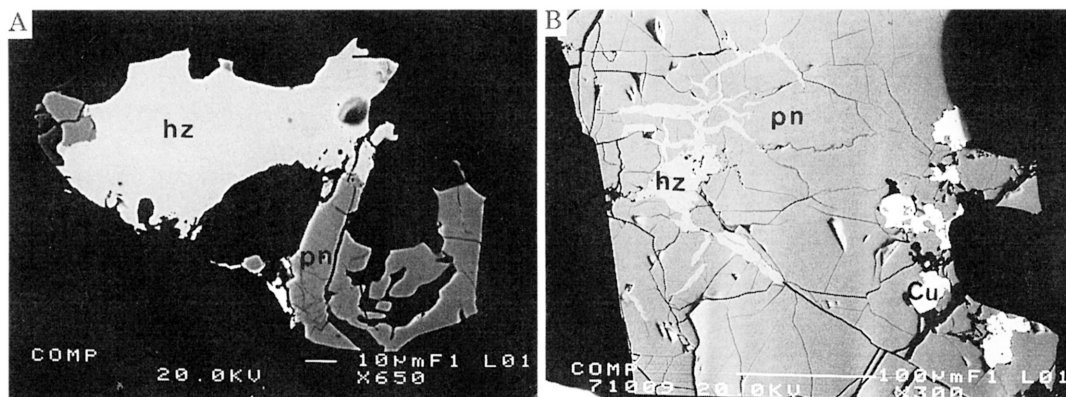


Fig. 1. Back scattered electron images for sulfide minerals from the Horoman peridotite.
 A: Isolated pentlandite (pn) associating with heazlewoodite (hz) (79070905). B: Isolated pentlandite (pn) including exsolution lamellae of heazlewoodite (hz) replaced by native copper (Cu) (79071009).

ヒーズルウッド鉱 ペントランド鉱と密接に組み合せて、0.05-0.1 mm 大の不規則形を呈し、シンプレクタイトを含むスピネルレールゾライト中のかんらん石、斜方輝石などの結晶粒間を充填し、不規則形をなして産する (Fig. 1 A)。鉱石顕微鏡下で、ペントランド鉱に似た、明るいくリーム色を帯びた白色を呈するが、ペントランド鉱に比し、やや明るい。まれにレールゾライト中に散在するペントランド鉱中に、葉片状を呈する離溶産物としても認められる (Fig. 1B)。トロイライトとは共生していない。

トロイライト 未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X もしくはペントランド鉱に随伴して、レールゾライト及び斜長石レールゾライトのかんらん石、斜方輝石の粒間を充填して、0.05-0.1 mm 大の不規則形を呈して産する。ペントランド鉱もしくは未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X に密接に共生し、ときに自然銅とも組み合う。しかし、ヒーズルウッド鉱とは共生していない。鏡下でトロイライトは均質で、波動消光するものは認められなため、圧力変形は受けていないと考えられる。後述するように EPMA 分析結果、硫黄成分に富む磁硫鉄鉱は認められなかった。

タルナカイト 斜長石レールゾライト中にごく微量産する。鉱石顕微鏡下で黄銅鉱に類似した黄色を呈するが、やや赤色味を帯びる。反射多色及び異方性は認められない。非常に錆び易くピンク～赤褐色に変化する。木屑状を呈して斑銅鉱と密雑に組み合わせ、未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y に伴う (Fig. 2D)。

斑銅鉱 斜長石レールゾライト中微量産し、鏡下で

のみ認められ、タルナカイトと木屑状をなし、密雑に組み合わせ、未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y に随伴する (Fig. 2D)。

自然銅 斜長石レールゾライト及びスピネルレールゾライト中に普遍的に認められ、ときには 1~2 mm 大の肉眼的大きさで産する。普通、0.1-0.5 mm 大の不規則形～細脈状を呈し、かんらん石の粒間、ときにはその割れ目を充填して認められる。ときに 0.5-1 mm 大の肉眼適大きさのものも認められる。ペントランド鉱、未知鉱物 X 及び未知鉱物 Y と密接に組み合せて産し、しばしばこれらを交代する (Fig. 1B, Fig. 2D)。

磁鉄鉱 0.005-0.01 mm 大の微細結晶として、ペントランド鉱を紐状、葉片状に交代して認められ、ときに自然銅中に 0.001 mm 大の粒状結晶として包有される。これを含む岩石は全く蛇紋石化作用を受けておらず、初生的なものと思われる。

上記してきたように硫化鉱物の多くは斜長石レールゾライト、シンプレクタイトを含むスピネルレールゾライト、レールゾライトのかんらん石、斜方輝石、斜長石などの造岩鉱物の結晶粒間を充填して他形を呈して散在する。また、これら造岩鉱物中に全く含有されていないこと、周囲のかんらん石が蛇紋石化作用やアルカリ交代作用などの変質作用を受けていないことなどから、造岩鉱物生成直後に、上記の硫化鉱物が晶出したものと考えられる。

III. 硫化鉱物の化学組成

上記の硫化鉱物の化学組成を明らかにするため

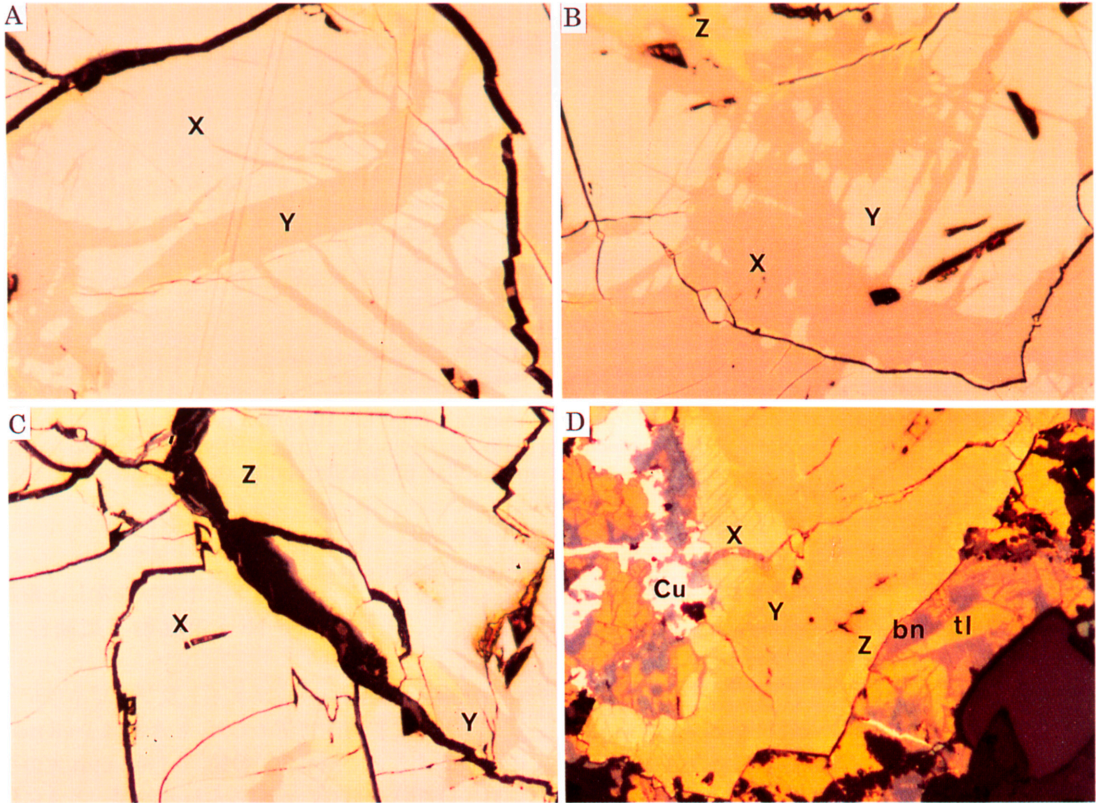


Fig. 2. Photomicrographs of sulfide minerals in the Horoman peridotite.

A, B: Unknown Fe-Ni sulfide (X) replaced by unknown Cu-Fe-Ni sulfide (Y) with irregular form unknown Z in Fig. 2B (79070917), C: Fe-Ni sulfide (X) and Cu-Fe-Ni sulfide (Y) replaced by unknown Cu-Fe-Ni sulfide (Z) along their cracks (79070917). D: unknown minerals X, Y and Z associating with talnackhite (tl), bornite (bn) and native copper (Cu) with somewhat tarnished in air (79070917-2) (Photographs are 0.14 x 0.10 mm in size).

EPMA を用いて化学分析を行った。測定は JEOL 8800M 型 EPMA を用い、加速電圧: 20 KV, ビーム電流: 1×10^{-8} A の条件で行った。X 線強度の測定は Cu-K α , Fe-K α , Ni-K α , Co-K α 及び S-K α で行い、標準試料にはそれぞれ CuFeS $_2$, FeS $_2$, 合成 NiS, 金属 Co 及び FeS $_2$ を用いた。

ペントランド鉱; EPMA で求めたペントランド鉱の化学組成は Table 1 のようで、微量の銅及びコバルトが含まれている。鉄含有量は共生する鉱物により異なるが、全体として原子比で 4.276~5.238 の範囲にある。この化学組成については次節で述べる。マイクロディフラクトメーターで求めたペントランド鉱 (97071009) の格子定数は $a=10.070\text{\AA}$ で、Frood mine, Sudbury, Canada 産の Fe $_{4.005}$ Ni $_{4.995}$ S $_{8.000}$ 組成のもの

(10.038 \AA) より、若干大きい値である。

未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X 及び未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y; 未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X 及び未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y の EPMA 分析値をそれぞれ Table 2 及び 3 に示している。また、全原子数を 17 とした時の各原子の数を最下段に掲げている。この表から明らかのように未知鉱物 X は常に微量 (0.07~0.89 wt%) の銅を含有する。未知鉱物 X を交代する Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y の化学組成は Table 3 に示すように、常に銅成分 (4.77~8.26 wt%) を含み、明らかにペントランド鉱及び未知鉱物 X の組成とは異なる。化学組成の詳細は次節で述べるが未知鉱物 X 及び Y は化学組成上、ペントランド鉱系類縁鉱物と考えられる。

未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Z: 未知 Cu-Fe-Ni-S

Table 1. Analytical data for pentlandite by EPMA from the Horoman peridotite

	97070904	97070904	97070904	97070905	97070905	97070910	97070911	97070911	97070911	97071009	97071009
Weight %											
Cu	0.08	0.03	0.29	0.22	0.21	0.00	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00
Fe	33.50	33.89	33.28	30.70	31.13	38.24	36.78	36.64	36.76	31.44	32.12
Ni	32.55	32.51	32.75	35.26	35.12	28.14	29.36	29.32	29.41	34.34	34.47
Co	0.30	0.27	0.31	0.50	0.49	0.81	0.57	0.62	0.58	0.49	0.57
S	33.13	33.49	33.14	32.83	33.57	33.72	33.29	33.28	33.25	32.90	33.44
Total	99.56	100.19	99.77	99.51	100.52	100.91	100.06	99.86	100.04	99.17	100.60
Atomic %											
Cu	0.06	0.02	0.21	0.16	0.15	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.00
Fe	27.34	27.46	27.12	25.15	25.17	30.81	29.81	29.77	29.83	25.80	25.97
Ni	25.27	25.06	25.39	27.47	27.02	21.47	22.66	22.66	22.70	26.82	26.51
Co	0.23	0.21	0.24	0.39	0.38	0.62	0.44	0.47	0.45	0.37	0.44
S	47.10	47.26	47.04	46.83	47.28	47.10	47.05	47.10	46.99	47.01	47.08
Atomic ratio ($\Sigma=17$)											
Cu	0.010	0.003	0.036	0.027	0.025	0.000	0.009	0.000	0.005	0.000	0.000
Fe	4.648	4.668	4.610	4.276	4.279	5.238	5.068	5.061	5.071	4.386	4.414
Ni	4.296	4.260	4.316	4.670	4.594	3.650	3.852	3.852	3.859	4.559	4.508
Co	0.039	0.036	0.041	0.066	0.064	0.105	0.075	0.080	0.077	0.063	0.074
S	8.007	8.034	7.997	7.961	8.037	8.007	7.999	8.007	7.988	7.992	8.004

Table 2. Analytical data for unknown sulfide mineral X obtained by EPMA

	97070908	97070910	97070912	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917
Weight %											
Cu	0.25	0.24	0.78	0.14	0.08	0.18	0.10	0.15	0.51	0.56	0.89
Fe	42.12	42.83	40.8	43.61	41.80	42.89	42.20	42.00	42.43	41.86	42.34
Ni	23.24	23.23	24.94	22.32	23.61	22.42	24.18	24.06	23.38	24.00	22.71
Co	0.45	0.57	0.36	0.44	0.82	0.83	0.63	0.73	0.50	0.52	0.43
S	33.45	32.95	33.29	33.50	33.56	33.43	33.70	34.03	33.49	33.31	33.05
Total	99.51	99.82	100.17	100.01	99.87	99.75	100.81	100.97	100.31	100.25	99.42
Atomic %											
Cu	0.18	0.17	0.56	0.10	0.06	0.13	0.07	0.10	0.36	0.40	0.64
Fe	34.20	34.80	33.02	35.24	33.82	34.75	33.87	33.61	34.24	33.84	34.51
Ni	17.95	17.95	19.20	17.16	18.18	17.28	18.46	18.31	17.95	18.45	17.61
Co	0.35	0.44	0.28	0.34	0.63	0.64	0.48	0.55	0.38	0.40	0.33
S	47.32	46.63	46.94	47.16	47.31	47.20	47.12	47.43	47.07	46.91	46.91
Atomic ratio ($\Sigma=17$)											
Cu	0.031	0.029	0.095	0.017	0.010	0.022	0.012	0.017	0.063	0.068	0.109
Fe	5.814	5.916	5.613	5.991	5.749	5.907	5.758	5.714	5.819	5.753	5.867
Ni	3.052	3.052	3.264	2.917	3.091	2.938	3.138	3.113	3.050	3.137	2.994
Co	0.060	0.075	0.048	0.058	0.107	0.109	0.082	0.094	0.066	0.068	0.056
S	8.044	7.927	7.980	8.017	8.043	8.024	8.010	8.063	8.002	7.974	7.975

系鉱物 Z の EPMA 分析値は Table 4 の様で，金属原子と硫黄原子の比はほぼ 9.00 : 8.00 であり，ペントランド鉱類縁鉱物と言える。

ヒーズルウッド鉱：ペントランド鉱と組み合わせ，不規則形を呈するヒーズルウッド鉱の EPMA 分析値は Table 5 に示すようで，銅，鉄はごく微量で，ほぼ純粋なヒーズルウッド鉱の組成である。金属元素と硫黄の比率は 2.982~3.008 : 1.992~2.018 とその理想式 Ni_3S_2 をほぼ満足する。ペントランド鉱中の離溶葉片として産するもの (97070917) は微量の鉄を含有する。

トロイライト：ペントランド鉱あるいは未知 Fe-

Ni-S 系鉱物 X と密接に組み合わせるトロイライトの組成は Table 6 の様である。純粋なトロイライトの組成 (FeS) に比し，若干その硫黄含有量は高いが，ニッケル含有量は低く，ほぼ純粋な Fe-S 系の組成を有する。

タルナッカイト及び斑銅鉱：互いに木屑状をなして共生するタルナッカイト及び斑銅鉱の EPMA 分析値は Table 7 の様である。タルナッカイトの組成式は $Cu_{8.97}Fe_{7.87}Ni_{0.10}Co_{0.01}S_{16.05} \sim Cu_{9.38}Fe_{7.72}Ni_{0.25}S_{15.69}$ で，また斑銅鉱のそれは $Cu_{4.98}Fe_{1.02}Ni_{0.01}S_{3.99}$ となり，それぞれの理想化学式 $Cu_9(Fe, Ni)_8S_{16}$ 及び Cu_5FeS_4 とよく一致している。

Table 3. Chemical composition of unknown sulfide Y obtained by EPMA

	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917	97070917
Weight %											
Cu	7.91	6.21	6.58	4.77	6.95	7.20	7.43	6.47	6.88	8.26	6.89
Fe	43.23	43.65	43.74	44.56	44.03	42.94	43.03	42.75	42.75	42.58	42.56
Ni	15.25	17.02	16.71	17.31	15.98	15.95	15.78	16.19	15.93	16.57	16.51
Co	0.10	0.13	0.16	0.22	0.28	0.21	0.16	0.19	0.12	0.18	0.14
S	32.70	33.39	33.61	33.90	33.24	32.87	32.87	32.66	32.95	32.88	33.07
Total	99.19	100.40	100.80	100.76	100.48	99.17	99.27	98.26	98.63	100.47	99.17
Atomic %											
Cu	5.71	4.42	4.66	3.37	4.95	5.19	5.35	4.70	4.98	5.90	4.96
Fe	35.51	35.32	35.24	35.80	35.65	35.22	35.27	35.36	35.20	34.60	34.87
Ni	11.92	13.10	12.81	13.23	12.31	12.44	12.30	12.74	12.48	12.81	12.87
Co	0.07	0.10	0.12	0.16	0.21	0.17	0.13	0.15	0.10	0.14	0.11
S	46.79	47.06	47.17	47.44	46.88	46.98	46.95	47.06	47.25	46.55	47.20
Atomic ratio ($\Sigma=17$)											
Cu	0.971	0.752	0.792	0.573	0.841	0.882	0.910	0.799	0.846	1.003	0.843
Fe	6.037	6.004	5.991	6.086	6.061	5.987	5.996	6.011	5.984	5.882	5.928
Ni	2.026	2.227	2.178	2.249	2.093	2.115	2.091	2.166	2.122	2.178	2.188
Co	0.012	0.017	0.020	0.027	0.036	0.029	0.022	0.025	0.017	0.024	0.019
S	7.954	8.000	8.019	8.065	7.970	7.987	7.982	8.000	8.032	7.914	8.024

Table 4. EPMA analytical data for unknown sulfide Z

	97070917	97070917	97070917
Weight %			
Cu	16.64	15.78	15.83
Fe	36.70	32.89	33.67
Ni	13.49	16.89	17.98
Co	0.28	0.15	0.14
S	33.05	32.94	32.80
Total	100.16	98.65	100.42
Atomic %			
Cu	11.99	11.52	11.41
Fe	30.09	27.32	27.61
Ni	10.52	13.35	14.02
Co	0.22	0.12	0.11
S	47.18	47.68	46.86
Atomic Ratio ($\Sigma=17$)			
Cu	2.038	1.958	1.940
Fe	5.115	4.644	4.694
Ni	1.788	2.270	2.383
Co	0.037	0.020	0.019
S	8.022	8.106	7.966

自然銅：ペントランド鉱と共生する自然銅の化学組成は Table 7 に示す様で、微量の鉄及びニッケル含むが、ほぼ純粋な組成である。

IV. ペントランド鉱系鉱物

上記のように幌満かんらん岩体からペントランド鉱及び未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X, 未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y, 未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Z と 4 種のペントランド鉱系鉱物が産出することが解った。これらの鉱石顕

Table 5. Analytical data for heazlewoodite

	97070905	97070905	97070905	97071009	97071009
Weight %					
Cu	0.10	0.11	0.00	0.00	0.00
Fe	0.08	0.16	0.58	2.15	1.98
Ni	72.95	73.03	73.32	71.48	71.47
Co	0.00	0.00	0.00	0.06	0.03
S	26.97	27.00	26.74	26.86	27.22
Total	100.10	100.30	100.64	100.55	100.70
Atomic %					
Cu	0.08	0.08	0.00	0.00	0.00
Fe	0.07	0.14	0.50	1.84	1.69
Ni	59.54	59.50	59.67	58.13	57.92
Co	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02
S	40.31	40.28	39.83	39.98	40.37
Atomic Ratio ($\Sigma=5$)					
Cu	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000
Fe	0.004	0.007	0.025	0.092	0.085
Ni	2.977	2.975	2.983	2.906	2.896
Co	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001
S	2.015	2.014	1.992	1.999	2.018

微鏡下の性質は類似しており、両者が共生する場合には識別できるが、単独に散在する場合容易ではない。

ペントランド鉱及び未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X, 未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y 及び Z の EPMA 分析値は Table 1, 2, 3 及び 4 に示している様である。総原子数を 17 としたときの銅, ニッケル及びコバルトの原子数と鉄の原子数との関係を Fig. 3A, B, C に図示している。

ペントランド鉱の鉄原子数は 4.276~5.238 と少し広い範囲内にある。一方、未知鉱物 X の鉄量は 5.573~6.044 であり、ペントランド鉱に比較し鉄に富む組成を有し、異なる領域にプロットされる。未知鉱物 Y の

Table 6. Chemical composition of troilite

	97070910	97070911	97070911	97070911
Weight %				
Cu	0.00	0.00	0.02	0.00
Fe	62.25	63.08	61.75	63.36
Ni	0.00	0.00	0.20	0.01
Co	0.07	0.12	0.12	0.11
S	36.58	36.93	36.88	37.19
Total	98.90	100.13	98.97	100.67
Atomic %				
Cu	0.00	0.00	0.01	0.00
Fe	49.39	49.46	48.89	49.40
Ni	0.00	0.00	0.15	0.01
Co	0.05	0.09	0.09	0.08
S	50.56	50.45	50.86	50.51
Atomic ratio (S=1.000)				
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.977	0.980	0.961	0.978
Ni	0.000	0.000	0.003	0.000
Co	0.001	0.002	0.002	0.002
S	1.000	1.000	1.000	1.000

Table 7. EPMA analytical data for talnakhite, bornite and native copper

	97070917	97070917	97070917	97071009
	Talnakhite	Talnakhite	Bornite	Copper
Weight %				
Cu	37.39	38.65	62.86	99.45
Fe	28.80	28.10	11.32	1.28
Ni	0.38	0.96	0.10	0.40
Co	0.05	0.02	0.02	0.00
S	33.73	32.79	25.47	0.00
Total	100.35	100.52	99.77	101.13
Atomic %				
Cu	27.19	28.28	49.75	98.15
Fe	23.84	23.39	10.19	1.43
Ni	0.30	0.76	0.09	0.42
Co	0.04	0.01	0.02	0.00
S	48.63	47.55	39.95	0.00
Atomic Ratio				
Cu	8.973	9.332	4.975	0.982
Fe	7.867	7.719	1.019	0.014
Ni	0.099	0.251	0.009	0.004
Co	0.013	0.003	0.002	0.000
S	16.048	15.692	3.995	0.000

鉄含有量は 5.783~6.154 と若干のばらつきはあるが、ほぼ 6.00 に集中し、ペントランド鉱のそれより高いが、未知鉱物 X とほぼ同じ領域にある。

ペントランド鉱の銅量は 0.036 以下であり、未知鉱物 X のそれは 0.010~0.144 でペントランド鉱と大差ない。一方、未知 Cu-Fe-Ni-S 鉱物 Y の銅量は 0.573~1.003 とペントランド鉱や未知鉱物 X のそれに比較

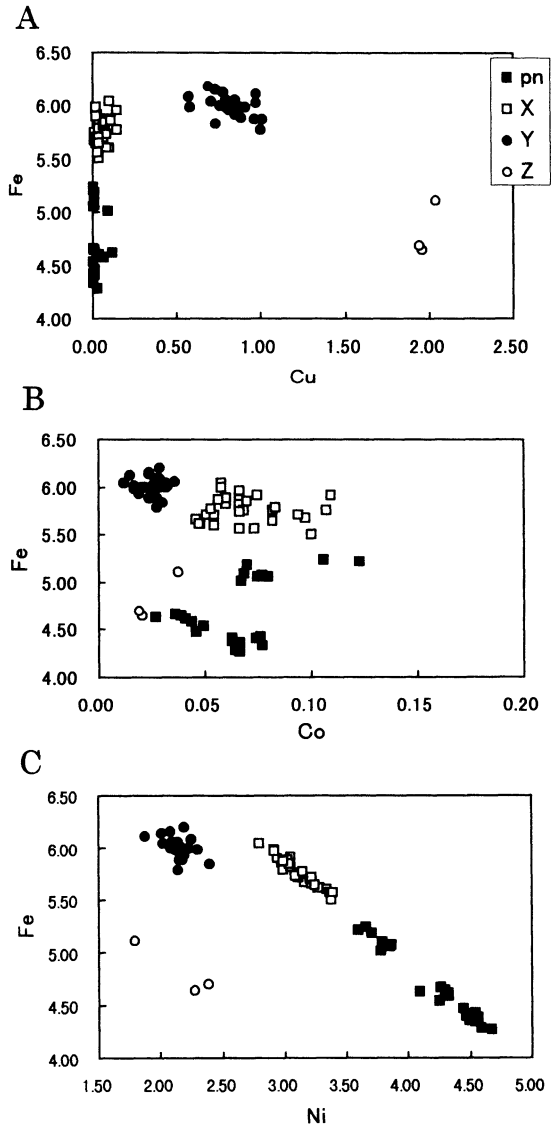


Fig. 3. Relationship between Fe vs Cu(A), Co(B) and Ni(C) in atomic ratio as total atoms = 17.

A: Fe vs Cu, B: Fe vs Co, C: Fe vs Ni.
pn, pentlandite; X, unknown Fe-Ni sulfide; Y, unknown Cu-Fe-Ni sulfide mineral; Z, unknown Cu-Fe-Ni sulfide.

し、銅に富む領域にプロットされる。多くの銅の分析値は 1.00 より若干小さく、他の二者に比べ、少し広い範囲を示す。

ペントランド鉱及び未知鉱物 X のニッケル含有量はそれぞれ 3.650~4.594 及び 2.800~3.392 であり、鉄

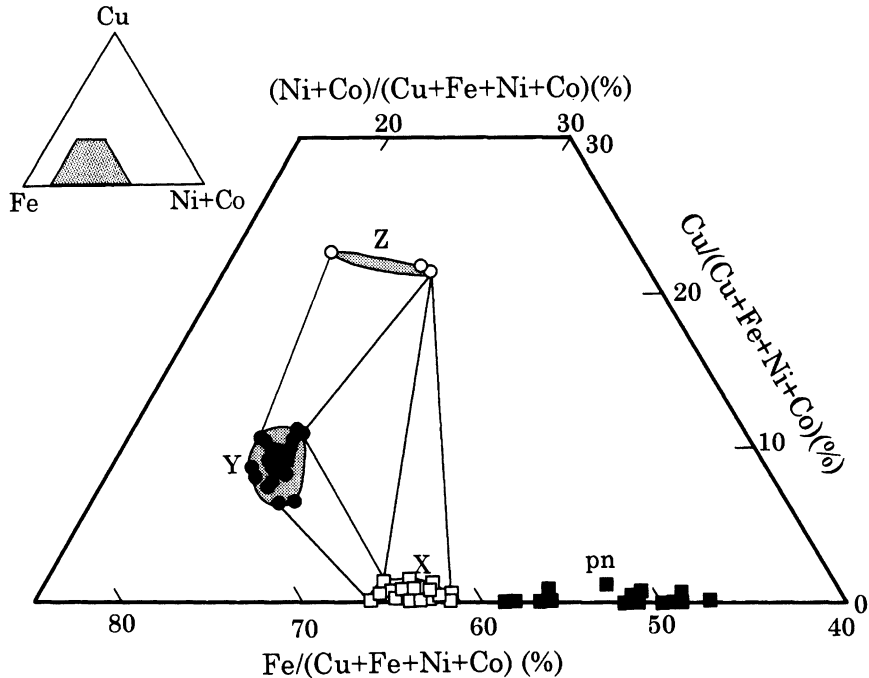


Fig. 4. Plot in the Fe-Ni+Co-Cu diagram for the mineral X, Y, Z and pentlandite. Abbreviations is same in Fig. 4.

含有量の減少に伴いニッケル量は増加し、鉄とニッケルがお互いに固溶している。これに比し、未知 Cu-Fe-Ni-S 鉱物 Y のニッケル量は 1.875~2.392 範囲内に集中してプロットされ、鉄とニッケルの置換は認められない。

ペントランド鉱は 0.041~0.122 とそのコバルト量は小さい。また、未知 Cu-Fe-Ni-S 鉱物 Y のそれは 0.012~0.036 の範囲にあり、未知鉱物 X のコバルト量は未知 Cu-Fe-Ni-S 鉱物 Y に比較して 0.047~0.109 と若干高い。

ペントランド鉱の硫黄量は 7.961~8.087 と理想式の 8.00 に近い値を有する。また、未知鉱物 X 及び未知鉱物 Y の硫黄もそれぞれ 7.884~8.109 及び 7.953~8.099 とほぼ 8.000 に一致し、ペントランド鉱類似の組成を有している。

未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物の組成は Table 4 のように、総原子数を 17 としたときの銅、鉄、ニッケル及びコバルト量はそれぞれ 1.940~2.038, 4.644~5.115, 1.788~2.383 及び 0.019~0.037 であり、 $\text{Cu}_2\text{Fe}_5\text{Ni}_2\text{S}_8$ に近い組成を有している。

ペントランド鉱、未知鉱物 X、未知鉱物 Y 及び Z の Fe: (Ni+Co): Cu 比、及びそれらの共生関係を図示

すれば Fig. 4 のようである。未知鉱物 Y は未知鉱物 X 及び Z と組み合わせるが、ペントランド鉱とは共生していない。また、図上、未知鉱物 X, Y 及び Z は明瞭に区別される。未知鉱物 X, Y 及び Z と若干の固溶体領域を有する。

以上のように未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X、未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y 及び未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Z はそれぞれ $(\text{Fe}, \text{Cu})_6\text{Ni}_3\text{S}_8$ 、 $\text{CuFe}_6\text{Ni}_2\text{S}_8$ 及び $\text{Cu}_2\text{Fe}_5\text{Ni}_2\text{S}_8$ の理想式を有する新鉱物であると考えられる。これらの鉱物については現在なお検討中である。

V. 考 察

上記してきたように、幌満かんらん岩体中 Lower Zone の硫化鉱物の大部分はペントランド鉱、ヒーズルウッド鉱、トロイライト、未知 Fe-Ni-S 系鉱物 X、未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Y 及び未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 Z であり、特徴的に未知 Cu-Fe-Ni 硫化鉱物 Y 及び Z、タルナッカイト、斑銅鉱及び自然銅などの銅に富む鉱物が産出する。タルナッカイトは超塩基性岩中にごくまれに産出する世界的に希産の鉱物である。また、このような鉱物と自然銅との共生は世界的に非常に希で (Reley, 1977)、本岩体の鉱石鉱物生成の特異性を現

している。未知鉱物 X, Y 及び Z は現在まで知られていない組成を有する鉱物で新鉱物である可能性が高い。

本岩体 Lower Zone に見られるペントランド鉱、ヒーズルウッド鉱及び未知鉱物 X などの含ニッケル硫化鉱物は、主として斜長石レーゾライト、シンプレクタイトを含むスピネルレーゾライト、レーゾライトのかんらん石、ときに斜方輝石、斜長石及びスピネルの結晶粒間を充填して認められ、単独にあるいは互いに組み合せて島状に産し、脈状を呈するものは認められない。また、これらの鉱物は岩体最末期のアルカリ交代作用（高橋ら, 1989; Takahashi, 1991a; Arai and Takahashi, 1989; Yoshikawa *et al.*, 1993）の影響は受けておらず、初生的にかんらん岩中に散在していたものと考えられる。

本岩体は強い変形作用を受けており、初期の厚さの 1/10 に引き伸ばされているものと考えられている（Ozawa and Takahashi, 1995）。また、上記の硫化鉱物の集合体は一見岩石の変形方向に引き伸ばされ、スピネルと同じ様な産状を呈する。しかし、トロイライトには変形作用を被って生じた波動消光などの現象は認められない。また、ペントランド鉱及び未知鉱物 X のへき開は規則的で、変形作用を受けていない。したがって、硫化鉱物が変形作用を受けたとしても、変形作用後 annealing され、再結晶したものと考えられる。

世界各地の超塩基性岩中の銅・ニッケル鉱石中には mss, 黄銅鉱や黄鉄鉱などの硫黄に富む硫化鉱物がペントランド鉱と共生して産する（Misra and Fleet, 1973）。また、超塩基性岩中のかんらん石や輝石の包有物として、ペントランド鉱に随伴して mss, 黄銅鉱、キューバ鉱や黄鉄鉱が認められる（Lorand and Conquere, 1983; Anderson *et al.*, 1987; Lorand 1989a, b, c; Fleet and Stone, 1990）。しかしながら、本岩体において、ペントランド鉱は単独にかんらん石、斜方輝石ときに斜長石の結晶粒間を充填して散在し、自然銅やヒーズルウッド鉱と共生しており、黄銅鉱や黄鉄鉱などは認められない。したがって、本岩体中の硫化鉱物は、それらの鉱床や岩体の生成環境より、硫黄フェリシオの低い条件下で生成したものと思われる。また、ペントランド鉱が単独粒として認められることから、この生成は mss と sulfide melt との反応では考えにくく、初生的にペントランド鉱であった可能性が高い。したがって、ペントランド鉱の mss と sulfide melt への分解温度（865°C; Sugaki and Kitakaze, 1998）以下で生成していたものと考えられる。この分

解温度が高圧条件下で Fe-FeS 融体と同じ様な性質をもつとすれば、1 kb で 7°C 高くなり（Ryzhenko and Kennedy, 1973）、この分解温度はさらに高く、10 kb で 935°C となる。この温度条件は幌満岩体の Lower Zone の初期温度 900~950°C（Ozawa and Takahashi, 1995）とほぼ一致する。このことは Lower Zone の初期温度条件下でペントランド鉱が安定に存在したことを現している。

火山岩あるいは火山砕屑岩中で、硫化鉱物及びその集合はかんらん石、斜長石、火山ガラス中に球状ないし楕円形を呈する sulfide melt として包有されて産する（Skinner and Peck, 1969; Kanehira *et al.*, 1973; Czamanske and Moore, 1977; Stone *et al.*, 1989; Fleet and Stone, 1990; 北風・青木, 1995; 北風, 1997）。また、超塩基性岩中にはかんらん石や単斜輝石中に初生的に sulfide melt であったと考えられる球状包有物として、硫化鉱物及びその共生が認められる（Anderson *et al.*, 1987; Lorand and Conquere, 1983; Lorand, 1989a, b, c）。本邦においては、一の目瀉のかんらん岩中のかんらん石に包有される球状結晶として mss が産出する（北風ほか, 未公表データ）。これら超塩基性岩あるいは火山岩中の sulfide melt は silicate melt 中に液体不混和の状態にあったと考えられている。しかしながら、本岩体中のペントランド鉱及びヒーズルウッド鉱の集合は初生的であるが、かんらん石や輝石の包有物でなくこれらの粒間を不規則形を呈して充填することなどから、少なくともこれらの硫化鉱物は sulfide melt として silicate melt 中に存在していたとは考えにくい。

硫化鉱物の晶出とほぼ同時に生成した磁鉄鉱がペントランド鉱中に微細結晶として微量認められる。これは高温で硫化鉱物中に溶存していた酸素が、硫化鉱物の鉄成分と反応し磁鉄鉱としてペントランド鉱中に離溶産物として晶出したものと考えられる。

未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 X, Y 及び Z の安定温度領域は明らかでないが、初生的な未知鉱物 X の周縁部やへき開を未知鉱物 Y が葉片状乃至網目状に交代すること、自然銅が未知鉱物 X, Y やペントランド鉱を細脈状に交代すること、未知鉱物 Z が未知鉱物 X 及び Y を細脈状に交代することなどが普通に認められる。マントルに由来すると考えられている硫化鉱物は比較的銅成分に富むものが多いこと（Lorand, 1989a, b, c; Stone and Fleet, 1991）より、マントルダイアピルと考えられている幌満かんらん岩でも硫化鉱物の集合が銅成分に富む可能性が高い。したがって、Fe-Ni-S 系

の未知鉱物 X と銅成分に富む高温流体（またはガス）とが自然銅の安定な非常に硫黄 fugacity の低い条件下で反応して未知鉱物 Y, 未知鉱物 Z, 自然銅及び iss (Cu-Fe-S 系の間固溶体で現在はタルナックイトと斑銅鉱に分解したもの) などを生成したものと思われる。

吉田・高橋 (1997) は本岩体中の微量元素のニッケル量は 1530~2160 ppm であると報告し、これらは全てかんらん石中に NiO 成分として固溶していると考えている。しかしながら、上記の様にペントランド鉱、ヒーズルウッド鉱及び未知 Cu-Fe-Ni-S 系鉱物 X 及び Y などの含ニッケル鉱物が少量ではあるが、普遍的に認められることから、全岩中の微量元素ニッケルの一部はこれらの硫化鉱物に由来するものと考えられる。

謝 辞 本研究を行うに当たり東北大学苗木浅彦名誉教授、同大学院理学研究科の秋月瑞彦教授には有意義な意見を頂き、試料採取にあたっては東北大学大学院理学研究科大谷栄治教授にお世話になった。また、EPMA 分析用研磨薄片作製は東北大学理学部大山次男及び川野辺浩之技官に、EPMA 分析は伊藤嘉紀技官に協力を頂いた。匿名の 2 名の査読者には有益なご指摘をいただき、本稿をより良くまとめることが出来た。これらの方々に厚くお礼申しあげます。

引用文献

- Anderson, T., Griffin, W.L. and O'Reilly (1987), Primary sulphide melt inclusion in mantle-derived megacrysts and pyroxinite. *Lithos*, **20**, 279-294.
- Arai, S. and Takahashi, N. (1989), Formation and compositional variation of phlogopites in the Horoman peridotite complex, Hokkaido, northern Japan: Implications for origin and fractionation of metasomatic fluids in the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **101**, 165-175.
- Czamanske, G.K. and Moore, J.G. (1977), Composition and phase chemistry of sulfide globules in basalt from the Mid-Atlantic Ridge rift valley near 37°N lat. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **88**, 587-599.
- Fleet, M.F. and Stone, W.E. (1990), Nickeriferous sulfides in xenoliths, olivine megacryst and basaltic glass. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **105**, 629-636.
- Frey, F.A., Shimizu, N., Leinbach, A., Obata, M. and Takazawa, E. (1991), Compositional variation within the lower layered zone of the Horoman peridotite, Hokkaido, Japan: constraints on models for melt segregation. *J. Petr. Special Lherzolite Issue*, 211-227.
- Kanehira, K., Yui, S., Sakai, H. and Sasaki, A. (1973), Sulphide globules and sulphur isotope ratios in the abyssal tholeiite from the Mid-Atlantic Ridge near 30°N latitude. *Geochem. J.*, **7**, 89-96.
- 北風 嵐 (1997), 二, 三の溶岩中に見られる sulfide petrology (II) — 特に樽前溶岩中の Sulfide Blebs について —. 日本岩石鉱物鉱床学会 1997 年度秋季学術講演会講演要旨集, 219.
- 北風 嵐, 青木守弘 (1995), 二, 三の溶岩中に見られる sulfide petrology. 平成 7 年度三鉱学会講演要旨集, 119.
- Nagasaki, H. (1966), A layered ultrabasic complex at Horoman, Hokkaido, Japan. *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, **16**, 313-346.
- Niida, K. (1974), Structure of the Horoman ultramafic massif of the Hidaka metamorphic belt in Hokkaido, Japan. *J. Geol. Soc. Japan*, **80**, 31-44.
- Niida, K. (1984), Petrology of the Horoman ultramafic rocks. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ.*, **21**, 61-81.
- Lorand, J.P. (1989a), Mineralogy and chemistry of Cu-Fe-Ni sulfides in orogenic-type spinel peridotite bodies from Ariège (Northeastern Pyrenees, France). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **103**, 335-345.
- Lorand, J.P. (1989b), Sulfide petrology of spinel and garnet pyroxinite layers from mantle-derived spinel lherzolite massifs of Ariège, Northeastern Pyrenees, France. *J. Petrol.*, **30**, 987-1015.
- Lorand, J.P. (1989c), The Cu-Fe-Ni sulfide component of the amphibole-rich veins from the Lherz and Freychinede spinel peridotite massifs (Northeastern Pyrenees, France): A composition with mantle-derived megacrysts from alkali basalts. *Lithos*, **23**, 281-298.
- Lorand, J.P. and Conquere, F. (1983), Contribution à l'étude des sulfures dans les enclaves de lherzolite à spinelle des basaltes alcalins (Massif Central et Languedoc, France). *Bull. Mineral.*, **106**, 585-605.
- Misra, K.C. and Fleet, M.E. (1973), The chemical compositions of synthetic and natural pentlandite assemblages. *Econ. Geol.*, **68**, 518-539.
- 森下知晃, 荒井章司, 高橋奈津子 (1995), 北海道, 幌満かんらん岩体の融解過程に伴うシンプレクタイトの形態, 組成変化. 岩鉱, **90**, 93-102.
- Obata, M. and Nishimoto, H. (1992), Whole-rock

- chemistry of the Horoman ultramafic rocks, Hokkaido, Japan. *Kumamoto J. Sci., Geology*, **13**, No. 2, 25-36.
- Ozawa, K. and Takahashi, N. (1995), P-T history of a mantle diapir: the Horoman peridotite complex, Hokkaido, northern Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **120**, 223-248.
- Reley, J.F. (1977), The pentlandite group (Fe, Ni, Co)₉S₈: New data and appraisal of structure-composition relationships. *Mineral. Mag.*, **41**, 345-349.
- Ryzhenko, B.N. and Kennedy, G.C. (1973), The effect of pressure on the eutectic in the Fe-FeS system. *Amer. J. Sci.*, **273**, 803-810.
- Skinner, B.J. and Peck, D.L. (1969), An immiscible sulfide melt from Hawaii. In *Magmatic Ore Deposits*. (H.D.B. Wilson Ed.) *Econ. Geol. Monogr.*, **4**, 310-322.
- Stone, W.E., Fleet, M.E. and MacRae N.D. (1989), Two-phase nickeliferous monosulfide solid solution (mss) in megacryst from Mount Shasta, California: A natural laboratory for nickel-copper sulfides. *Amer. Mineral.*, **74**, 981-993.
- Sugaki, A. and Kitakaze, A. (1998), High form of pentlandite and its thermal stability. *Amer. Mineral.*, **83**, 133-140.
- Takahashi, N. (1991a), The evolutionary history of the uppermost mantle of an arc system: petrology of the Horoman massif, Japan. In *Ophiolite Genesis and Evolution of Oceanic Lithosphere: Proceedings of Oman ophiolite Symposium, 1990*. (Peters, T., Nicolas, A. and Coleman, R.G. Eds.). pp.903, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 195-205.
- Takahashi, N. (1991b), Origin of three peridotite suites from Horoman peridotite complex, Hokkaido, Japan; Melting, melt segregation and solidification processes in the upper mantle. *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **86**, 199-215.
- Takahashi, N. (1992), Evidence for melt segregation towards fractures in the Horoman mantle peridotite complex. *Nature*, **359**, 52-55.
- Takahashi, N. (1997), Incipient melting of mantle peridotites observed in the Horoman and Nikanbetsu Peridotite Complexes, Hokkaido, northern Japan. *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **92**, 1-24.
- Takahashi, N. and Arai, S. (1989), Textural and chemical features of chromian spinel-pyroxene symplectite in the Horoman peridotites, Hokkaido, Japan. *Sci. Rept. Inst. Geosci. Univ. Tsukuba, Sec. B*, **10**, 45-55.
- 高橋奈津子, 荒井章司, 室田裕一 (1989), 北海道, 日高帯のかんらん岩体にみられるアルカリ交代作用. *地質雑*, **95**, 311-329.
- Takazawa, E., Frey, A. F., Shimizu, N., Obata, M. and Bodinier, J.L. (1992), Geochemical evidence for melt migration and reaction in the upper mantle. *Nature*, **359**, 55-58.
- Yoshikawa, M., Nakamura, E. and Takahashi, N. (1993), Rb-Sr isotope systematics in a phlogopite-bearing spinel lherzolite and its implications for age and origin of metasomatism in the Horoman peridotite complex, Hokkaido, Japan. *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **88**, 121-130.
- 吉田英人, 高橋奈津子 (1997), 北海道日高帯, 幌満マントルダイアピル内での全岩主化学組成と微量成分組成の挙動. *岩鉱*, **92**, 391-409.