北部木曾 — 伊那地方の領家変成岩に認められる 磁硫鉄鉱 — 黄銅鉱の共生について

Coexisting pyrrhotite and chalcopyrite in the Ryoke metamorphic
rocks, northern Kiso-Ina district

森 清 寿 郎 (Toshiro MORIKIYO)*
稲 葉 益 夫 (Masuo INABA)*
須 貝 寿 (Hisashi SUGAI)**

The mineral assemblages of sulfides in the Ryoke metamorphic rocks of the Narai-Komagane area, northern Kiso-Ina district, were studied by using an ore microscope and an electron microprobe analyzer. Most of the original rocks are pelitic and psammitic rocks and the metamorphic grade ranges from the greenschist facies to the upper amphibolite facies. Principal sulfides occurring in the rocks are pyrrhotite (Po), pyrite (Py) and chalcopyrite (Cpy). Pyrrhotite occurs most frequently and commonly contains a small, lenticular crystal of chalcopyrite. The mineral assemblages of sulfides are Po+Py+Cpy (22), Po+Cpy (18), Po+Py (11), Po (9), Py (5), Py+Cpy (4) and Cpy (1) (numbers in parentheses represent the frequency of occurrence). The coexistence of pyrrhotite and chalcopyrite is noteworthy considering the grade of metamorphism.

Judging from the experimental results of the Cu-Fe-S system, the assemblages of sulfides observed do not represent those formed at peak metamorphic stage, but re-equilibrated ones at lower temperatures. The equilibrium assemblage of sulfide minerals at peak metamorphic stage is considered to be pyrrhotite+intermediate solid solution (iss)±pyrite. The presence of primary iss in these rocks, however, seems unlikely except for some specimens. Textural evidence of pyrrhotite-chalcopyrite composite grains (Po (Cpy)) and its widespread occurrence leads to an interpretation that copper was incorporated into pyrrhotite solid solution and that iss did not appear in most of the rocks. Thus, the following processes are assumed for the formation of pyrrhotite-chalcopyrite composite grains:

1. Pyrrhotite solid solution rich in Cu crystallized under peak metamorphic conditions.
2. Exsolution of iss from pyrrhotite took place during cooling.
3. Iss changed into chalcopyrite at temperatures near 325°C.

In contrast to silicate minerals, sulfide minerals have been re-equilibrated at low temperatures (~325°C) during cooling of the Ryoke metamorphic rocks.

Keywords: Phase relation of sulfide, Ryoke metamorphic rock, Re-equilibration Pyrrhotite, Chalcopyrite

I. はじめに

Cu-Fe-S系における硫化鉱物の相関係は Yund and

Kullerud (1966), Sugaki *et al.* (1975), 菅木ら(1982)

ほか多数の研究者によって実験的に研究された。これらの研究により, Cu-Fe-S系中央部には黄銅鉱に近い

(平成4年7月15日受付, 平成5年3月12日受理)

* 信州大学理学部地質学教室, 〒390 松本市旭町3-1-1

** 〒563 池田市呉服町10-1

* Department of Geology, Shinshu University, Asahi 3-1-1, Matsumoto 390, Japan

** Gohokumachi, 10-1, Ikeda 563, Japan

Table 1. Frequency of sulfide mineral assemblages in the Ryoke metamorphic rocks of the northern Kiso-Ina district. Composite grains are distinguished from single grains

Mineral Assemblage	Original rock		Pelitic and psammitic			Basic		
	Grade		Low	Medium	High	Low	Medium	High
Po			1*	4	2	1		1
Py				4 (1*)		1		
Cpy				1				
Po(Py)					1			
Po-Po(Py)							1	
Po-Py			2*	5			1	
Po-Po(Py)-Py					1			
Po-Po(Cpy)				3	2			2
Po-Po(Cpy)-Cpy				1	2			
Po-Cpy				3	2			2
Po-Cpy-Cpy(Po)				1				
Py-Py(Cpy)					2			
Py-Cpy				2				
Po(Cpy, Py)								1
Po-Po(Cpy)-Po(Py)					2			
Po-Po(Cpy)-Py				1				
Po-Po(Cpy)-Py-Cpy			1*	2	2			1
Po-Po(Cpy)-Po(Py)-Py				2	1			
Po-Po(Cpy)-Po(Py)-Py-Py(Cpy)					1			
Po-Po(Cpy)-Po(Py)-Py-Py(Cpy)-Cpy					1			
Po-Po(Py)-Py-Py(Cpy)					1			
Po-Po(Py)-Py-Cpy					1			
Po-Py-Cpy			1**	2	2			
Po-Py-Cpy-Cpy(Py)				1				

*/with arsenopyrite, **/with arsenopyrite and sphalerite. Po (Cpy)/Composite grain of pyrrhotite (host) and chalcopyrite. Grade/Low: Zone IIIa, IIb; Medium: Zone IV, V; High: zone VIa, VIb, VII.

組成を持つ中間固溶体が出現すること、400-600℃では中間固溶体—黄鉄鉱の tie-line が安定でこの温度範囲では磁硫鉄鉱と黄銅鉱の共存が起こらないこと、などが明らかにされた。Craig and Scott (1974) はそれらのデータを総括し、Cu-Fe-S 系中央部の模式的相平衡図を提出している。

変成岩中には磁硫鉄鉱や黄鉄鉱などの硫化鉱物が副成分鉱物として常に少量含まれているが、それらの性質については従来あまり注意が払われてこなかった。しかしながら、岩石中での硫黄の存在が珪酸塩鉱物の Fe/Mg 比に影響を与えることが報告され (Tracy and Robinson, 1988), 硫化鉱物と珪酸塩鉱物の共生関係は興味あるテーマとなっている。また変成岩中の硫化鉱物の鉱物組み合わせが提案されている相関係と合致するかどうかも興味あるところである。

今回、長野県奈良井一駒ヶ根地方の領家変成岩に含まれる不透明鉱物（酸化鉱物と硫化鉱物）の種類と共生関係を研究した結果、黄銅鉱と磁硫鉄鉱が共存すること、黄銅鉱は常に磁硫鉄鉱の内部ないし縁辺部に小滴状を呈して出現すること、が明らかになった。本論文では領家変成岩に出現する硫化鉱物の種類とそれらの産状の記載を行うとともに、磁硫鉄鉱—黄銅鉱複合粒の成因を検討する。酸化鉱物についてはいまだ不明

な点が多くあるので、本論では触れないこととする。

II. 地質概説

奈良井一駒ヶ根地方の領家変成帯は、領家帯としては例外的に花崗岩の露出面積が小さく、低変成から高変成度の堆積岩源変成岩が広く分布する地域である。変成岩の源岩はほとんど泥・砂質岩であり、チャートがそれに次ぎ、石灰岩と塩基性岩の量は極めて少ない。泥・砂質岩と一括した岩石の中には石墨を含む普通の泥岩・砂岩の他に、高アルミナ質泥岩やカリウムに不足し石墨を欠く珪質泥岩も含まれるが、後二者の産出は極めて少ない。高変成度域には、変成作用の時に貫入し種々の程度に再結晶した変輝緑岩も分布する。Table 1, 2 において塩基性岩とした中にはこの変輝緑岩も含まれている。当地域の変成作用は村山・片田 (1957) 以来多くの研究者によって研究され、最近では Morikiyo (1986) の研究がある。彼は泥質岩源変成岩の鉱物組み合わせを基にして、当地域を zone I から zone VII までの 9 帯に変成分帯した。本論文においても、その分帯を基にして試料を低 (zone IIIa, IIb), 中 (zone IV, V), 高変成 (zone VI~VII) の三変成度に分類した (Table 1)。各帯の変成温度は、zone IIIa (泥質岩・塩基性岩に黒雲母が出現する地域): 330-485℃,

Table 2. Mineral assemblages of sulfide minerals in the Ryoke metamorphic rocks of the northern Kiso-Ina district

Mineral Assemblage	Original rock Grade	Pelitic & Psammitic			Basic		
		Low	Medium	High	Low	Medium	High
Po		1	4	2	1		1
Py			4		1		
Cpy			1				
Po-Py		2	5	2		2	
Po-Cpy			8	6			4
Py-Cpy			2	2			
Po-Py-Cpy		2	8	10			2

zone IV (緑泥石が完全に消滅した地域): 500-545°C, zone VIa (紅柱石とカリ長石が共生し、珪線石もこの帯の半ばから出現する地域): 565-605°C, zone VII (ざくろ石と堇青石とカリ長石が共生する地域): 655°C 以上, と推定されている (Morikiyo, 1986).

III. 研究方法

岩石試料を粉碎して粗い粉末とし, #100-140, #140-200 の粒度別に分けてから重液を用いて不透明鉱物を珪酸塩鉱物から分離した。このようにして得た 100-200 メッシュの不透明鉱物粒を銅パイプ中の樹脂に埋め込んで研磨し, 反射顕微鏡および EPMA 用試料とした。この方法によると, 1 試料につきおよそ 30-200 粒の不透明鉱物を観察でき, 岩石研磨片 1 個を観察するよりも多くの情報を得ることができる。しかしながら, この方法のみだと岩石中での不透明鉱物の産状がわからないので, 一部の試料について研磨薄片を作成し顕微鏡下で観察を行った。硫化鉱物の同定は反射顕微鏡と EPMA 分析により行った。野外調査および薄片の観察から本論文で検討した試料はすべて熱水変質を受けていないことが明らかで, 酸化及び硫化鉱物はすべて変成時に晶出したものである。

IV. 硫化鉱物の記載

今回の研究で認められた硫化鉱物組み合わせのタイプとその出現頻度を Table 1 に示した。この表においては, 複数の鉱物が別個に単独粒として出現する場合と, 共生して一つの複合粒を構成する場合とを区別してある。例えば磁硫鉄鉱が小滴状の黄銅鉱を含む場合を Po (Cpy) のように記載した。一方, 鉱物のそのような出現状態を考慮せずに, 鉱物種の組み合わせにのみ着目してデータを整理したのが Table 2 である。これらの表から, 傾家変成岩には磁硫鉄鉱, 黄鉄鉱, 黄銅鉱とそれらに関する組み合わせのすべてのタイプが出現することが分かる。岩石中に産出する硫化鉱物の量は比はこの二つの表において示されていないが, 一般的

傾向としては, 試料に磁硫鉄鉱が存在する場合, 常にもその量が他の硫化鉱物よりも圧倒的に多い。

以下にそれぞれの硫化鉱物の特徴を記す。

1. 磁硫鉄鉱

傾家変成岩に産出する硫化鉱物の中で出現頻度が最も高く (70 試料中 60 試料に出現する), 泥質岩にも塩基性岩にも産する。低変成度域からの試料は少ないが, それらも磁硫鉄鉱を含むので, 磁硫鉄鉱は zone IIIa 以上のすべての変成ゾーンから産出するとみなして良い。もし磁硫鉄鉱アイソグラッド (Carpenter, 1974) が存在するとしたら, それは zone IIIa より低温部に位置すると思われるが, 未検討である。岩石中に含まれる磁硫鉄鉱の量は石墨に富む泥質岩において多く, 塩基性岩では少ない傾向がある。磁硫鉄鉱は単独の結晶粒として産するほかに, 黄鉄鉱や小滴状の黄銅鉱を伴った複合粒としても産する。磁硫鉄鉱を産する試料の 2/3 (40 試料) が黄銅鉱を含んでいる。変成岩における磁硫鉄鉱と黄銅鉱の共生は, Banno and Kanehira (1961) により三波川及び阿武隈変成帯から報告されており, 傾家変成帯では小野 (1977) により記載されている。

磁硫鉄鉱は一般に丸みを帯びた形を示し, 不規則な外形を示すものはない。一部の磁硫鉄鉱粒には変質鉱物である針鉄鉱が生成している。9 つの不透明鉱物分離試料について, X 線粉末法により磁硫鉄鉱の結晶系を検討した。検討した試料全部に $d=2.047 \text{ \AA}$ 付近の単斜晶系を示すピークが認められないので, すべて六方晶系に属すると判断される。X 線データが得られていない他の磁硫鉄鉱試料も六方晶系である可能性が高い。

<磁硫鉄鉱—黄鉄鉱が共生している結晶粒, Po (Py)> この複合粒には, ほぼ同じ大きさの磁硫鉄鉱と黄鉄鉱とが滑らかな境界で接合したもの, 磁硫鉄鉱の周囲を黄鉄鉱がうすく取り囲んでいるもの, 磁硫鉄鉱と黄鉄鉱とが鋸刃状の境界で接し磁硫鉄鉱が黄鉄鉱に置換された印象を与えるもの, などがあるが, 後二者

Fig. 1. Sketches of pyrrhotite-chalcopyrite composite grains.
Total copper content of each composite grain is shown in Table 3.
Po, pyrrhotite; Cpy, chalcopyrite.

の例は少ない。この複合粒の産出はあまり多くないものの、すべての変成度から認められる。

〈黄銅鉱を含む磁硫鉄鉱粒, Po (Cpy)〉この複合粒は、磁硫鉄鉱の縁辺部ないし内部に黄銅鉱を伴っているものである。例外なく黄銅鉱は磁硫鉄鉱に比べて著しく小さいので、磁硫鉄鉱がホストといえる。両鉱物の境界は滑らかである。黄銅鉱が磁硫鉄鉱粒の内部に産する場合は、小滴状ないしレンズ状の形態を示すことが多い (Fig. 1)。

〈磁硫鉄鉱—黄鉄鉱—黄銅鉱が共生する結晶粒, Po (Cpy, Py)〉この三相が共生して一複合粒を作っているものが、高変成度の塩基性片麻岩一試料に認められた。ホストは磁硫鉄鉱であり、それに黄鉄鉱と黄銅鉱が付着しているような組織を示す。

2. 黄鉄鉱

黄鉄鉱は磁硫鉄鉱と共生して低変成から高変成度の岩石まで産出が広く認められたが、一試料中に含まれる黄鉄鉱の量は磁硫鉄鉱に比べて少ない。また、硫化鉱物として黄鉄鉱だけを含む泥質変成岩が中変成度では認められたが高変成度からは発見されなかった。このことは含石墨泥質岩中の黄鉄鉱の累進的分解を示す可能性があるが、結論を出すにはデータ不足である。高変成度域から得られた試料には、むしろ黄鉄鉱の方が磁硫鉄鉱よりも多く含まれるものも認められた。黄鉄鉱粒には風化変質の産物である針鉄鉱が生成していることがある。

〈黄鉄鉱—黄銅鉱が共生する結晶粒, Py (Cpy)〉この複合粒は産出が希であり、例えば Py-Py (Cpy) の組み合わせは二試料しか認められない。黄鉄鉱—黄銅

鉱が単独粒として共存するもの (Py-Cpy) も希なので、このことは黄鉄鉱+黄銅鉱の産出に適した総化学組成を持つ源岩が少ないことを反映していると思われる。複合粒の粒径は小さく、両鉱物はほぼ同じ大きさで滑らかに接している。

3. 黄銅鉱

黄銅鉱は単独の結晶粒として出現することは非常に少なく、多くのものは磁硫鉄鉱に伴って産出する。すなわち、黄銅鉱が磁硫鉄鉱の縁辺部の一部を置換したようにして産したり、磁硫鉄鉱の内部に小滴状ないしレンズ状を呈して出現することが多い。黄鉄鉱と黄銅鉱が共生したものも認められた。黄銅鉱が単独で産する時でも他の鉱物と共生して出現する場合でも、黄銅鉱の粒径は小さい。

上記の硫化鉱物以外に硫砒鉄鉱が低変成度の泥質岩5試料から、閃亜鉛鉱が1試料から認められた。

V. 考 察

今回研究した試料においては磁硫鉄鉱と黄銅鉱の共存が数多く観察された。この磁硫鉄鉱—黄銅鉱共存のほか Table 2 に示された傾家変成岩の硫化鉱物組み合わせは、Craig and Scott (1974) により総括された Cu-Fe-S 系の 400, 600℃ における相関係とは合致せず、比較的低温である 300℃ の相関係と合致している (Fig. 2)。300℃ と 400, 600℃ の間での相関係の重要な違いとして、前者の条件では磁硫鉄鉱—黄銅鉱 tie-line が安定であるのに対し、後者では中間固溶体—黄鉄鉱 tie-line が安定となることがあげられる。この tie-line 変化は

磁硫鉄鉱+黄銅鉱=中間固溶体+黄鉄鉱

という反応で表され, Yund and Kullerud (1966) によればおよそ 334°C, 菅木ら(1982)によれば 325°C で生じ, その圧力依存性はきわめて小さいと考えられている(菅木ら, 1982)。

しかし, これら磁硫鉄鉱—黄銅鉱を含む試料は Morikiyo (1986) の分帯の zone IIIa 以上から得られたものであり(試料の 9 割は zone IV 以上), 珪酸塩鉱物組み合わせや, 炭素同位体地質温度計の結果からみて 330~400°C 以上で変成したことは明らかである。従って Cu-Fe-S 系の実験結果が低圧タイプの変成岩にも適用できるとすると, 領家変成作用最高温時における硫化鉱物の平衡組み合わせは, “磁硫鉄鉱+中間固溶体”または“磁硫鉄鉱+中間固溶体+黄鉄鉱”であると考えられる。源岩の総化学組成によっては, “黄鉄鉱+中間固溶体+黄銅鉱”という組み合わせも考えうる。

しかしながら, 変成の高温時に中間固溶体という相が存在していたことを結論づける積極的事実は乏しい。前述したように, 黄銅鉱は磁硫鉄鉱の内部や縁辺部に滴状ないしレンズ状を呈して出現する場合が非常に多い。黄銅鉱のこのような産状はそれが均一な磁硫鉄鉱から離溶して生成したものの, という印象を強く与える。このような組織の成因として, もともとは磁硫鉄鉱と中間固溶体の二相からなる複合結晶が生成しその後の冷却過程で中間固溶体が黄銅鉱に変化した, と考えることは不自然である。また中間固溶体の組成は黄銅鉱に近いので, 中間固溶体という相がかつて存在していたとすると, それから変化した, 黄銅鉱をホストとし磁硫鉄鉱を伴う複合粒(Cpy(Po))が認められるはずである。しかしそのような産状の黄銅鉱は僅かに 1 例しか見出だされていない。

磁硫鉄鉱—黄銅鉱複合粒(Po(Cpy))において黄銅鉱は小さいので, 複合粒の総化学組成は磁硫鉄鉱に極めて近い。Fig. 1 に示した複合粒についてスケッチから磁硫鉄鉱と黄銅鉱のモールド組成を求め, 両鉱物の組成と密度から複合粒の総化学組成を算出すると, 銅含有量は 1.5~1.6 wt.% となる(Table 3)。Von Gehlen and Kullerud (1962) や Yund and Kullerud (1966) は, Cu-Fe-S 系における磁硫鉄鉱は 600~700°C でかなりの量(~4.5 wt%)の銅成分を固溶すると報告している。これらのことから磁硫鉄鉱—黄銅鉱複合粒は, 変成の最高温時には銅成分に富む磁硫鉄鉱固溶体一相であったと考えて問題はない。つまり, 大多数の試料で

Fig. 2. Schematic phase relations in the central portion of the Cu-Fe-S system.

Abbreviations: Py, pyrite; Po, pyrrhotite; Cpy, chalcopyrite; iss, intermediate solid solution. After Craig and Scott (1974).

初生的な磁硫鉄鉱—中間固溶体の共生は無かったと考えられる。その後の変成岩の冷却過程においても, 二次生成物として中間固溶体が存在したことを明確に示すデータはない。しかし, 低温まで磁硫鉄鉱固溶体が一相として存続し, 約 325°C で黄銅鉱が突如離溶した, というプロセスは考え難い。したがってこの複合粒は次のような過程を経て形成されたと解釈される。

1 銅成分に富む磁硫鉄鉱固溶体の変成のピーク時

Table 3. Modal and chemical compositions of pyrrhotite-chalcocopyrite composite grain

Grain*	Modal composition		Chemical composition
	Po	Cpy	Cu
A	95.2 %	4.8 %	1.51 wt%
B	94.9	5.1	1.60
C	95.3	4.7	1.49

*Sketches of the grains are shown in Fig. 1. The following chemical formula for the minerals is assumed for calculation: pyrrhotite 5C: Fe_9S_{10} , $D=4.64$; chalcocopyrite: CuFeS_2 , $D=4.2$

に晶出した。

2 変成岩が冷却するにつれて中間固溶体が磁硫鉄鉱から離溶した。

3 およそ 325°C 付近で中間固溶体が分解し、黄銅鉱となった。

ただし、産出例は少ないが黄銅鉱は複合粒以外に Po-Cpy のような単独粒としても産する。このような産状の場合には、中間固溶体が初生的に晶出していた可能性がある。

当地域の領家変成岩の珪酸塩鉱物には、紅柱石や堇青石の雲母化及びざくろ石の累帯構造(小野, 1977)などの事実を除くと、低下変成の結果に帰せられる現象はあまり認められず、鉱物組み合わせは変成ピーク時での平衡を示していると見なされる。しかし、磁硫鉄鉱-黄銅鉱共存の事実から、変成鉱物のうち少なくとも硫化鉱物については、300°C 付近まで再平衡と結晶中での元素の移動がおこっていたことが結論される。変成岩体が最高温に達した後、冷却する過程でどの位の温度まで鉱物の再平衡が続くのかは明らかでないが、今回領家変成岩の硫化鉱物に見い出された事実は、この問題に対する一つの資料になると思われる。

謝 辞 本研究で用いた、粉末試料を銅パイプ中の樹脂に包埋する方法は信州大・松沢壮司技官の開発によるものであり、記して謝意を表する。

引用文献

Banno, S. and Kanehira, K. (1961), Sulfide and oxide minerals in schists of the Sanbagawa and

central Abukuma metamorphic terranes. *Japan. J. Geol. Geogr.*, **29**, 331-348.

Carpenter, R.H. (1974), Pyrrhotite isograd in southeastern Tennessee and southwestern North Carolina. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **85**, 451-456.

Craig, J.R. and Scott, S.D. (1974), Sulfide phase equilibria. *Reviews in Mineralogy*, vol. 1 Sulfide Mineralogy, CS1-CS110.

Von Gehlen, K. and Kullerud, G. (1962), Pyrrhotite-pyrite-chalcocopyrite relations. *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, **61**, 154-155.

Morikiyo T. (1986), Hydrogen and carbon isotope studies on the graphite-bearing metapelites in the northern Kiso district of central Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 165-177.

村山正郎・片田正人 (1957), 5 万分の 1 地質図幅「赤穂」, および同説明書. 地質調査所

小野 晃 (1977), 高遠-塩尻地方の領家変成岩の岩石学的研究. *岩鉱*, **72**, 453-468.

荻木茂彦・北風 嵐・上野禎一 (1982), Cu-Fe-S 系鉱物の熱水合成とその相平衡, とくに 400°C および 500°C について. *岩鉱 特別号*, **3**, 257-269.

Sugaki, A., Shima, H., Kitakaze, A. and Harada, H. (1975), Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350°C and 300°C. *Econ. Geol.*, **70**, 806-823.

Tracy, R.J. and Robinson, P (1988), Silicate-sulfide-oxide-fluid reactions in granulite-grade pelitic rocks, central Massachusetts. *Amer. J. Sci.*, **288A**, 45-74.

Yund, R.A. and Kullerud, G. (1966), Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *J. Petrol.*, **7**, 454-488.