別子鉱床酸化帯から見出されたドラフォッス鉱

Delafossite from the oxidation zone of the Besshi ore deposit

皆川 鉄雄 (Tetsuo MINAKAWA)*

出原 学 (Manabu DEHARA)**

Delafossite, CuFeO_2 , was found from the oxidation zone of the Besshi ore deposit which is embedded in Sambagawa metamorphic rocks, and is situated at the central Shikoku, Japan. It occurs as botryoidal aggregates in small cavities and as crusts filling cracks of oxidated ore in association with the supergene minerals such as native copper, cuprite, malachite, brochantite, chrysocolla, cuproallopheane, hematite and goethite. It is black with submetallic luster, opaque, and pale yellowish white color in reflected light. The unit cell parameters are $a = 3.020$ (5) and $c = 17.17$ (3) Å. Delafossite from Besshi is chemically characterized by relatively high Zn content up to 9.9 wt% as ZnO. The empirical formulae with highest and lowest Zn content are $(\text{Cu}_{0.89}\text{Zn}_{0.11})_{\Sigma 1.00}(\text{Fe}_{0.88}\text{Zn}_{0.07}\text{Al}_{0.03}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 0.99}\text{O}_2$ and $(\text{Cu}_{0.91}\text{Zn}_{0.09})_{\Sigma 1.00}(\text{Fe}_{0.95}\text{Zn}_{0.01}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 0.97}\text{O}_2$ respectively. The general formula of delafossite can be expressed as $(\text{Cu}_{1-x}^{1+}\text{Zn}_x^{2+})(\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Zn}_x^{2+})\text{O}_2$ or $(\text{Cu}_{1-x}^{1+}\text{Zn}_x^{2+})(\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Zn}_x^{2+})_{x/3}\text{O}_2$. Delafossite was formed by the decomposition of chalcopyrite ore associated with a small amount of sphalerite under the supergene environments.

Keywords: Delafossite, Supergene mineral, Oxidation zone, Besshi ore deposit, Sambagawa belt

I. はじめに

ドラフォッス鉱 (delafossite) は三方晶系 ($R\cdot 3m$) で CuFeO_2 の単純な組成を持つ複酸化物であり、同一グループ鉱物としてマコーネル石 (mcconnellite), CuCrO_2 (Milton *et al.*, 1976) が、また類似構造を持つ鉱物としてクレドネル鉱 (crednerite), CuMnO_2 が知られている (Strunz and Nickel, 2001)。クレドネル鉱は Matsubara *et al.* (1994) により御斎所マンガン鉱山から報告されたが、他の2種は本邦から未報告である。今回、別子鉱山酸化帯 (露頭) から Zn に富むやや特異な化学組成を持つドラフォッス鉱を見出したので産状、鉱物学的特徴について報告する。ドラフォッス鉱の発見は古く 1873 年 Friedel, C.R. によってシベリアの Ekaterinburg から最初に報告された (Dana, 1914)。これまでにアメリカ合衆国ワイオミング州 Kirwin とアリゾナ州 Bisbee (Jansen and Schieltz, 1971)、ブルガリアのソフィア地区 Kremikovci deposit (Atanasov, 1979) などを含め多くの銅鉱床酸化帯から報告されている。また銅鉱精錬滓 (slag) 生成物中にも同等物質が確認されている (Wearing, 1984; Franzini *et al.*, 1992)。Buist *et al.* (1966) はド

ラフォッス鉱の組成を $\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{O}_7$ であると報告したが、Hey (1968) および Wiedersich *et al.* (1968) らによる Cu-Fe-O 系合成実験を通し、化学組成は CuFeO_2 であることが証明された。また Richard and Kullerud (1964) は、ドラフォッス鉱が 650 °C 以上の高温下では磁鉄鉱と共生し、560 °C 以下、少なくとも 25 °C まで赤銅鉱、黒銅鉱、赤鉄鉱と共存することを報告した。

II. 産地概略

別子型鉱床は黄銅鉱 + 黄鉄鉱 + 閃亜鉛鉱からなる火山性塊状硫化物鉱床の一つのタイプとして知られている (例えば、加瀬, 2003)。本邦では三波川帯を中心に四万十帯、三郡帯など多くの付加帯に分布しており、別子鉱山はこのタイプの最大鉱床として知られている。鉱床は本山鉱床、余慶鉱床、積善鉱床などからなるが、主鉱床は本山鉱床であり、愛媛県新居浜市の赤石山地西部地域の稜線付近から海面下にかけて厚さ数 m 以内の層状鉱体を形成している。鉱床は三波川帯三縄層主部層の塩基性片岩 ~ 泥質片岩、珪質片岩中に胚胎しており、主として黄銅鉱、斑銅鉱、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、四面銅鉱、閃亜鉛鉱

doi:10.2465/gkk.37.91

(平成 20 年 3 月 6 日受付, 平成 20 年 5 月 28 日受理)

* 愛媛大学理学部地球科学教室, 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

** 〒771-1401 徳島県板野郡吉野町柿原字植松 85

* Department of Earth Science, Faculty of Science, Ehime University, Bunkyo-cho 2-5, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

E-mail: minagawa@sci.ehime-u.ac.jp

** Yoshino-cho, Aza Uematsu 85, Itano-gun, Tokushima 771-1401, Japan

Fig. 1. Outcrop of the bedded cupriferous iron sulfide ore deposit exposed at the west area of Akaishi mountains (shown by a dotted line) and location of delafossite bearing oxidation zone (open circle) in a topographic map 1:25000, Besshi-Dozan, published by the Geographical Survey Institute of Japan.

などの Cu-Fe-Zn 系硫化物から成る。さらに Sn-Ag-Cu-Co などの多金属鉱物相からなる二次富化帯 (ハネコミ帯) も認められる (Kase, 1977, 1986, 1988)。また上盤や下盤には磁鉄鉱や赤鉄鉱からなる酸化鉄鉱物層, あるいはブラウン鉱, テフロ石, ばら輝石などから成るマンガン鉱レンズを伴うことが多い。このような別子鉱床開発の発端となったのは, 稜線に露出する銅山峰大露頭の発見による。この大露頭線は (Fig. 1), 赤石山地西側の稜線上 (海拔 1100-1300 m), 銅山峰と西山の間に位置する舟窪付近を横切り東西方向に近い走向 N 60-70 °W, 傾斜 40-50 °N で泥質片岩中に 1800 m に渡って露出している (住友別子鉱山史編集委員会, 1991, 宮久, 1972)。銅山峰大露頭付近では「大和間歩」, 北斜面においては「大平坑」, 南斜面では「東延斜坑」が露頭線に沿って開口された坑道である。露頭酸化帯は銅の溶脱が著しく針鉄鉱, 赤鉄鉱, 少量のヒシゲル石などからなる黒褐色~黄褐色, 多孔質塊状の酸化鉄鉱物相で形成されている。しかしながら局部的には二次生成銅鉱物から成る酸化帯が存在する。ドラフォッス鉱はこのような酸化帯を構成する鉱物の一

Fig. 2. Delafossite (Del) from the oxidation zone of the Besshi ore deposit. 1: Spherulitic delafossite in cavity of goethitic ore. 2: Photomicrograph of delafossite aggregates in goethite, parallel nicols under transmitted light. 3: BSE image of delafossite showing bladed forms coexisting with malachite (Mal) and chrysocolla (Chr). 4: BSE image of delafossite showing colloform texture in goethite (Goe).

Table 1. X-ray powder diffraction data of delafossite from the Besshi ore deposit

1			2			3		
d obs.	d calc.	I	d obs.	I	hkl	d obs.	I	hkl
	5.722					5.722	10	003
2.85	2.861	45	2.86	35	006	2.861	60	006
2.58	2.586	15	2.58	18	101	2.597	9	101
2.510	2.502	100	2.508	100	012	2.513	100	012
2.246	2.233	20	2.238	25	104	2.2414	22	104
	2.081		2.083	6	015	2.0864	3	015
	1.907		1.902	10	009	1.9063	7	009
1.662	1.661	20	1.658	35	018	1.6618	20	018
1.511	1.510	10	1.512	40	110	1.5175	20	110
1.435	1.437	5	1.434	20	1010,0012	1.4370	12	1010
						1.4306	12	0012
1.335	1.336	10	1.336	18	116,0111	1.3412	12	0112
	1.293		1.295	12	202	1.2992	7	202

1, From the Besshi mine, this study; 2, ICDD 12-752; 3, ICDD 39-246.

Table 2. Representative chemical compositions of delafossite from the Besshi ore deposit

	1	2	3
TiO ₂	0.00	0.33	0.35
Al ₂ O ₃	0.36	0.14	1.01
Fe ₂ O ₃	49.85	49.58	46.75
Mn ₂ O ₃	0.02	0.00	0.01
ZnO	5.14	6.62	9.80
Cu ₂ O	42.69	44.04	42.49
Total	98.06	100.71	100.41
Number of cations (O=2)			
Ti	0.00	0.01	0.01
Al	0.01	0.00	0.03
Fe ³⁺	0.95	0.93	0.88
Mn	0.00	0.00	0.00
Zn	0.10	0.12	0.18
Cu ¹⁺	0.91	0.93	0.89
Σ	1.97	1.99	1.99

1, Bladed delafossite; 2 and 3, Spherulitic delafossite.

つとして見出された。

III. ドラフォッス鉱の記載

1. 産状および物理的性質

ドラフォッス鉱は露頭線の最も西に位置する小露頭から発見された (Fig. 1)。露頭は泥質片岩の層理に沿って幅数 10 cm の褐鉄鉱質酸化帯として観察できるが、肥大部には青～緑色の銅二次鉱物からなる Copper-pitch ore 様の鉱石帯が認められる。ドラフォッス鉱はこの銅品位の高い酸化鉱中に生成している。酸化鉱は主として石英、曹長石、白雲母、針鉄鉱、ヒシゲル石、赤鉄鉱、非晶質酸化鉄鉱からなり、一部に自然銅、赤銅鉱、孔雀石、プロシャン銅鉱、珪孔雀石、含銅アロフェンなどからなる二次生銅鉱物に富むレンズが形成されている。ドラフォッス鉱は銅二次鉱物に富む多孔質針鉄鉱の空隙や割れ目に、

黒色不透明、やや垂金属光沢のある球状、仏頭状～皮殻状をなし (Fig. 2-1)、あるいは孔雀石や針鉄鉱中に埋没し、小球状～粒状をなし生成している (Fig. 2-2)。外観は含マンガン鉱石の風化帯に認められる黒色二酸化マンガン鉱に酷似している。走査電子顕微鏡 (後方散乱電子像) による観察においてドラフォッス鉱は孔雀石と密接に共生する板状から片状の形態 (Fig. 2-3) を持つタイプと、針鉄鉱中にコロホーム組織 (Fig. 2-4) を持つタイプの 2 種が確認された。反射顕微鏡下では針鉄鉱よりも明るい淡灰黄色の反射が観察される。ごく弱い磁性が認められ、また HCl に溶解する特徴を持つ。

2. 結晶学的性質

小孔を埋める球状ドラフォッス鉱の X 線粉末回折実験結果 (条件: Fe target, Mn filter, 30kv・10mA, slit: 1°・0.2 mm・1°, chart speed: 0.5 cm/min., gonio speed: 1°/min. in 2θ/θ) を行った。ドラフォッス鉱の X 線回折値は孔雀石と酷似しているため、X 線実験においては実体顕微鏡下で孔雀石の混入が認められないことを確認したが、得られた純粋な試料が少量のため、実験はガラス板に貼付した試料を用いて行った。Table 1 に X 線粉末回折値を示す。

別子鉱山産ドラフォッス鉱はややブロードな X 線回折パターンを示すが、ICDD:12-752 (産地不詳) および 39-246 (合成物) 記載のデータと良く一致する。得られた格子定数は $a = 3.020 (5)$, $c = 17.17 (3) \text{ \AA}$, $V = 135.6 (5) \text{ \AA}^3$ であり ICDD:12-752, 39-246 に示された $a = 3.04$, $c = 17.12 \text{ \AA}$ および $a = 3.0347$, $c = 17.162 \text{ \AA}$ とほぼ一致している。

3. 化学組成

日本電子製 JSM5400EDS 装置を使用し ZAF 法によりドラフォッス鉱の組成分析を行った。事前に行った後方散乱電子像観察において、同一試料内では顕著な組成不均質性あるいは累帯構造は認められず、中心部から周辺部へほぼ均質な組成を有することが確認された。代表的な分析値を Table 2 に示している。Cu, Fe, Zn を主要元素とし、Al と Ti が副成分元素として酸化物換算でそれぞれ

0.5, 0.3 wt% 検出された。Mn, Cr はほとんど痕跡程度であった。Zn は分析を行った別子鉱床産ドラフォッス鉱全て(分析試料 11 点)から認められたが、値は試料によって異なり ZnO として 4-10 wt% の範囲で変化する。ドラフォッス鉱と Zn 鉱物との密接な共生は確認されないことから、Zn はドラフォッス鉱の主要構成元素と判断される。最大 Zn 値を持つ No3 の実験式は $O = 2$ として $(Cu_{0.89}Zn_{0.11})_{\Sigma 1.00}(Fe_{0.88}Zn_{0.07}Al_{0.03}i_{0.01})_{\Sigma 0.99}O_2$ で示され、また最少 Zn 量の No1 の実験式は $(Cu_{0.91}Zn_{0.09})_{\Sigma 1.00}(Fe_{0.95}Zn_{0.01}Al_{0.01})_{\Sigma 0.97}O_2$ である。ドラフォッス鉱と共生している炭酸塩鉱物、硫酸塩鉱物は全て Zn に富む特徴を持っており、それぞれの ZnO 最大含有量は孔雀石 11 wt%, プロシャン銅鉱 9 wt%, 珪孔雀石 6 wt%, アロフェンは 5.6 wt% に達する。

IV. 議 論

別子鉱床産ドラフォッス鉱は閃亜鉛鉱を少量伴った黄銅鉱含有量の高い黄鉄鉱質鉱石酸化帯の主要構成鉱物として見出された。産状はこれまでの報告例とほぼ同様であり自然銅、赤銅鉱、孔雀石、プロシャン銅鉱、含銅アロフェンなどを伴う針鉄鉱、赤鉄鉱質酸化鉱の空隙に黒色仏頭状・皮殻状をなし生成している。ドラフォッス鉱は稜を共有する $Fe^{3+}O_6$ 八面体シートが、直線 $O-Cu-O$ グループによって連結された構造をとる (Strunz and Nickel, 2001)。ドラフォッス鉱に対する置換元素の報告例は現在までほとんどなされていないが、Wearing (1984) は銅スラグ中から Ni, Sn に富むドラフォッス鉱を報告した。このドラフォッス鉱は 6 配位 Fe^{3+} に対する Sn^{4+} , Ni^{2+} 置換 ($2Fe^{3+} = Sn^{4+} + Ni^{2+}$) の結果、 $CuFeO_2 - Cu(Ni^{2+}, Sn^{4+})O_2$ 固溶体を形成していると報告している。別子鉱山産ドラフォッス鉱はこれまで報告のない Zn 含有量が高い特徴を持ち、一部の試料においては実験式から Fe^{3+} および、 Cu^{1+} の両元素をほぼ当量置換する $(Cu_{1-x}^{1+}Zn_x^{2+})(Fe_{1-x/3}^{3+}Zn_{x/3}^{2+})O_2$ の Zn 置換が推定される。また置換量が少ない場合、主として Zn は Cu^{1+} のみを置換しており、その結果、僅かではあるが Fe^{3+} のサイトの一部が空席となる置換関係 $(Cu_{1-x}^{1+}Zn_x^{2+})(Fe_{1-x/3}^{3+}Zn_{x/3}^{2+})O_2$ が成り立っていると推定される。このような Zn に富むドラフォッス鉱の報告例はこれまでなく別子鉱山が初めてである。

Wiedersich *et al.* (1968) は $Cu-Fe-O$ 系の合成実験において $Cu_2O + Fe_2O_3$ の試料から 1000-1200 °C, 24 時間の条件下でドラフォッス鉱の合成を行っている。Richard and Kullerud (1964) は $CuFe_2O_4 + Cu_2O, CuO + Fe, Cu + Fe_3O_4$ などの系において合成実験を行い 675 °C 以上で磁鉄鉱とドラフォッス鉱の共生、560 °C 以下では磁鉄鉱との共生は認められず、 $CuFeO_2 + Fe_3O_4 = Cu + 2Fe_2O_3$, $Cu_2O + Fe_2O_3 = 2CuFeO_2$ の右辺が低温で安定であることを報告した。別子鉱床産ドラフォッス鉱は磁鉄鉱と共生せず共生鉱物は上記反応式の右辺の鉱物共生を持ち低温生成であることは明らかである。ドラフォッス鉱は酸化帯形成

(地下水期)の最末期、自然銅と赤鉄鉱生成より晩期のステージに針鉄鉱、孔雀石などと共に生成したと考えられる。ドラフォッス鉱の産出報告は本邦において初めてであるが、別子鉱床酸化帯における初生鉱物、産状、共生鉱物は各地の銅鉱床酸化帯に生成している二次鉱物とほぼ同様の特徴を持っていることから、ドラフォッス鉱は黄銅鉱など銅鉱石に富む鉱石の一般的な酸化鉱物として広く生成している可能性が高い。最後に日本鉱物学会 2005 年年会(ポスター発表)において、講演要旨への記述はないが、兵庫県明延鉱山からドラフォッス鉱の産出を確認した旨の発表があったことを記しておく(山田・大浜, 2005)。

謝 辞 本研究を行うに当たり、愛媛大学理学部地球科学教室の方々から貴重なご意見を頂いた。薄片作成においては愛媛大学赤松博美技官にご指導頂いた。また現地調査においては愛媛大学理学部地球科学科学生諸君の協力を得た。これらの方々から心から感謝致します。

引用文献

- Atanasov, V.A. (1979): Paraschachnerite from the Kremikovci deposit, Sofia district. *Godishnik na Visshiya Minno-Geolozhki Institut Sofia Svituk*, **26**, 119-129.
- Buist, D.S., Gadalla, A.M.M. and White, J. (1966): Delafossite and the system $Cu-Fe-O$. *Mineral. Mag.*, **35**, 731-741.
- Dana, E.S. (1914): The system of Mineralogy, 6-th. Edition. John Wiley and Sons, INC., 1134.
- Franzini, M., Perchiazzi, N., Bartoli, M.L. and Chiappino, L. (1992): Baratti (LI): unanuova localita mineralogica italiana analoga al Laurion. *Rivista Mineralogica Italiana*, **1**, 1-14.
- Hey, M.H. (1968): On the composition of natural delafossite. *Mineral. Mag.*, **36**, 651-653.
- Jansen, G.J. and Schieltz, N.C. (1971): Delafossite, $CuFeO_2$, from the Kirwin mineralized area, Wyoming. *Mineral. Record*, **2**, 4.
- Kase, K. (1977): Sulfide minerals and their assemblages of the Besshi deposit. Studies on sulfide minerals in metamorphosed ores of the Besshi and Hitachi copper deposits (1). *Mining Geol.*, **27**, 355-365.
- Kase, K. (1986): Tellurian tennantite from the Besshi-type deposits in the Sambagawa metamorphic belt, Japan. *Can. Mineral.*, **24**, 399-404.
- Kase, K. (1988): Tin, arsenic, zinc and silver vein mineralization in the Besshi mine, central Shikoku, Japan. *Mining Geol.*, **38**, 407-418.
- 加瀬克雄 (2003): 別子型銅鉱床の成因と分類. 資源環境地質学, 資源地質学会, 87-94.
- Matsubara, S., Kato, A., Hashimoto, E. and Sekiuchi, K. (1994): Crednerite from the Gozaisho Mine, Iwaki City, Fukushima Prefecture, Japan. *Mineral. J.*, **17**, 21-27.
- Milton, C., Appleman, D.E., Appleman, M.H., Chao, E.C.T., Cuttitta, F., Dinnin, J.I., Dwornik, E.J., Ingram, B.L. and Rose, H.J.Jr. (1976): Merumite, a complex assemblage of chromium minerals from Guyana. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **887**, 1-29.
- 宮久三千年 (1972): 別子銅山の 280 年. 愛媛の自然, **14**, 12-15.

- Richard, A.Y. and Kullerud, G. (1964): Stable mineral assemblages of anhydrous copper and iron oxides. *Amer. Mineral.*, **49**, 689-696.
- Strunz, H. and Nickel, E.H. (2001): Strunz Mineralogical Tables 9-th Edition. E. Schweizerbart'sch Verlagsbuchhandlung, 870.
- 住友別子鉱山史編集委員会 (1991): 住友別子鉱山史 (別巻). 住友金属鉱山株式会社, 271.
- Wearing, E. (1984): Occurrence of some Ni- and Sn-rich minerals in copper converter slags. *Mineral. Mag.*, **48**, 243-249.
- Wiedersich, H., Savage, J.W., Muir, A.H.Jr. and Swarthout, D.G. (1968): On the Composition of delafossite. *Mineral. Mag.*, **36**, 643-650.
- 山田 隆, 大浜多喜 (2005): 兵庫県養父市明延鉱山産ヴォークラン石. 日本鉱物学会 2005 年度年会講演要旨集, 145.