

# 蔵王火山屏風岳及び鉛沢安山岩中の硫化鉱物

## Sulfide Blebs from in the Byobudake and the Namarisawa Andesite Lavas from the Zao Volcano, Japan

北風 嵐 (Arashi KITAKAZE)\*、青木 守弘 (Morihiro AOKI)\*\*

キーワード：硫化鉱物ブレップ、アイソキューバ鉱、磁硫鉄鉱、中間固溶体、蔵王火山

Key words: Sulfide blebs, Isocubanite, Pyrrhotite, Iss, Zao volcano

### Abstract

Sulfide blebs are found in plagioclase phenocryst of the Byobudake and Namarisawa andesite lavas from Zao volcano, Japan. The drop-like formed sulfide blebs in the Byobudake andesite lava consist of pyrrhotite, isocubanite and chalcopyrite. The other sulfide blebs showing drop-like form in the Byobudake andesite lava are consist of pyrrhotite, isocubanite and chalcopyrite. Sulfide blebs in the Namarisawa lava is also composed of pyrrhotite, chalcopyrite and isocubanite.

After being separated from the silicate melt, the primary sulfide melt was included in the plagioclase phenocryst. In such a closed system, the sulfide melt performed crystallization to produce pyrrhotite, iss (isocubanite) and chalcopyrite, which is the original story of the formation of sulfide blebs.

### I. はじめに

火山岩中のsulfide blebの構成鉱物種やその化学組成、バルク組成などについて、ハワイ Kirauea火山の玄武岩中のもの (Skinner and Peck, 1969; Harris and Anderson, 1983; Stone and Fleet, 1991)、太平洋中央海嶺などの海洋底玄武岩中のもの (Kanehira *et al.*, 1973; Czamanske and Moore, 1977; Francis, 1990)、各地の海洋底玄武岩中のもの (Francis, 1990) などが詳細に研究されている。それらによればmss、(FeS-NiS系の間固溶体)、iss (Cu-Fe-S系の間固溶体)、磁硫鉄鉱、ペントランド鉱、黄銅鉱及び斑銅鉱などのCu-Fe-Ni系硫化鉱物の産出が知られており、これらは初生的に珪酸塩メルト中に存在する不混和硫化鉱物メルトの冷却過程で生成したものと考えられている。またフィリッピン・ピナツボ火山の島弧型カルクアルカリ岩系の安山岩中の硫化鉱物についてはHattori (1993, 1996) の研究があり、島弧型火山岩の硫化鉱物も次第に明らかになりつつある。

---

\* 東北大学東北アジア研究センター

\*\* 宮城教育大学地学教室

しかしながら、我が国の島弧型火山岩中の硫化鉱物blebに関する研究例は少なく(北風, 1997)、それを構成する鉱物種や化学組成などはまだ十分に研究されていない。

今回実験に供した硫化鉱物blebを包有する岩石は蔵王の屏風岳溶岩(複輝石安山岩)と鉛沢溶岩(単斜輝石安山岩)で、両者ともカルクアルカリ岩系に属する(千葉, 1961; 酒寄, 1985, 1992)。これら安山岩の斜長石斑晶中にsulfide blebを見出し、その構成硫化鉱物種、その化学組成、バルク組成などを明らかにしたので報告する。

## II. 硫化鉱物の産状と共生関係及び化学組成

屏風岳溶岩中の硫化鉱物 硫化鉱物の集合体は20~50 $\mu$ m大の球状~楕円状を呈するblebとして、斜長石斑晶中に包有され、産出は微量である。この集合体は磁硫鉄鉱、アイソキューバ鉱及び黄銅鉱より成り (Fig.1A)、磁硫鉄鉱は粒状で滑らかな境界を有し、黄銅鉱離溶葉片を含む。一方、アイソキューバ鉱及び黄銅鉱は複雑に組み合せて晶出し、黄銅鉱はアイソキューバ鉱中に離溶葉片状をなす。共生する磁硫鉄鉱、アイソキューバ鉱及び黄銅鉱のEPMA分析値はTable 1に示す。これらの分析値をCu-Fe-S三角図上に図示すればFig.2のようである。なお図には

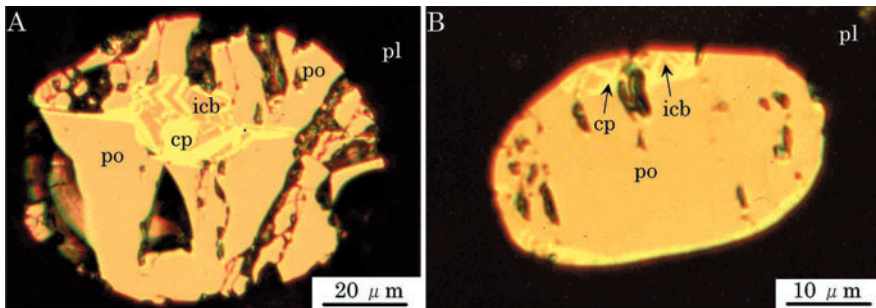


Fig. 1. Sulfide blebs in plagioclase phenocryst. A: sulfide bleb composed of pyrrhotite, chalcopyrite and isocubanite in the Byoubudake andesite, B: association of pyrrhotite, chalcopyrite and isocubanite in Namarisawa andesite. po, pyrrhotite; cp, chalcopyrite; icb, isocubanite; pl, plagioclase

Blebs Host	BB-1			BB-2			BB-3	BB-4		NS-1		
	pl	pl	pl	pl	pl	pl	pl	pl	pl	pl	pl	pl
Mineral s	po	icb	cp	po	icb	cp	po	po	cp	po	icb	cp
Weight %												
Cu	0.10	21.46	29.70	0.05	21.77	29.94	0.03	0.06	27.99	0.58	21.03	29.64
Fe	60.26	42.11	35.54	60.12	42.32	35.30	60.89	59.47	36.73	58.76	42.96	34.95
Ni	0.43	0.11	0.03	0.53	0.01	0.00	0.46	0.51	0.12	0.22	0.00	0.00
S	39.44	35.53	35.07	38.52	37.85	35.52	38.81	39.48	35.19	39.09	35.22	35.16
Total	100.23	99.21	100.34	99.22	101.95	100.76	100.19	99.52	100.03	98.65	99.21	99.75
Atomic %												
Cu	0.07	15.34	21.44	0.03	15.66	21.31	0.02	0.04	20.04	0.40	15.05	21.30
Fe	46.55	34.25	28.37	47.06	34.64	28.59	47.22	46.18	29.93	46.06	34.99	28.60
Ni	0.32	0.09	0.02	0.39	0.01	0.00	0.34	0.38	0.09	0.16	0.00	0.00
S	53.06	50.33	50.17	52.51	49.69	49.76	52.42	53.40	49.94	53.37	49.96	49.77

BB,Byoubudate; NS,Namarisawa, po,pyrrhotite; icb, isocubanite; cp,chalcopyrite; pl:plagioclase

Table 1. Chemical composition of pyrrhotite, isocubanite and chalcopyrite in plagioclase phenocryst in andesite from Zao volcano, Japan.

Cabri (1973) が示した600°Cでの磁硫鉄鉱固溶体及びiss領域を図示した。アイソキューバ鉱の分析値はその理想式 $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  (33.33 atomic % Fe) に比し、34.25~34.99 atomic % Feと若干鉄に富むが、(Cu+Fe) : S比はほぼ1 : 1に近い。Cabri (1973) のiss領域には含まれている。また黄銅鉱の組成はその理想式に比べ、鉄に富み、黄銅鉱の理想式 $\text{CuFeS}_2$ とアイソキューバ鉱の理想式 $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ の中間にプロットされるが、(Cu+Fe) : S比はほぼ1 : 1に近い。600°Cのiss領域中に含まれ純粋な黄銅鉱でない。磁硫鉄鉱は若干ニッケルを固溶しており、S含有量は52.42~53.40でほぼ $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  (52.63 atomic% S) に相当する。磁硫鉄鉱は通常高温で銅を少量固溶するが、今回、観察されたものはほとんど銅を含まず、高温で固溶していた銅成分は温度の低下にともなってissとして離溶していったものと考えられる。

鉛沢溶岩中の硫化鉱物 硫化鉱物は斜長石斑晶中に10~40 $\mu\text{m}$ 大の球状~楕円状を呈するblebとして認められ、磁硫鉄鉱、アイソキューバ鉱及び黄銅鉱から構成されている (Fig. 1B)。屏風岳溶岩中のものに比し、磁硫鉄鉱の量は少なく、アイソキューバ鉱や黄銅鉱などのCu-Fe-S系鉱物の含有量が高い。Bleb中の磁硫鉄鉱は不規則形を呈してアイソキューバ鉱及び黄銅鉱と共生する。黄銅鉱はアイソキューバ鉱の中に離溶葉片状をなして認められる。Blebを構成する磁硫鉄鉱、アイソキューバ鉱及び黄銅鉱の分析値はTable 1のようである。また、磁硫鉄鉱は $\text{Fe}_7\text{S}_8$ 組成 (53.33 atomic%S) に近い。アイソキューバ鉱及び黄銅鉱の組成は屏風岳溶岩中のものとほぼ同じ傾向にある (Fig.2)。

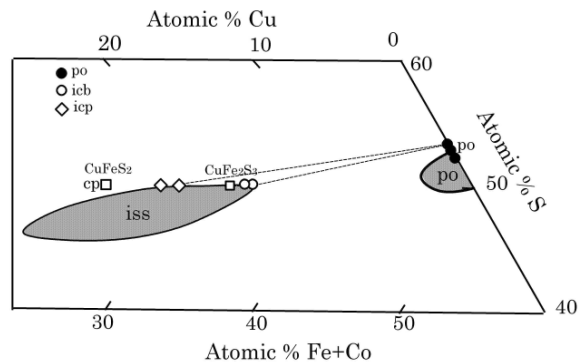


Fig. 2. Plot of chemical compositions of pyrrhotite, isocubanite and chalcopryrite in the central portion of the Cu-Fe-S system. Two areas surriubed by dashed lines show intermediate solid solution (iss) and pyrrhotite(po) fields at 600°C by Cabri (1973). po: pyrrhotite, icb: isocubanite, cp: chalcopryrite

### Ⅲ. 考 察

上述した両溶岩中にみられるsulfide blebsは、その形状及び産状から初生的には珪酸塩メルト (マグマ) 中の不混和硫化鉱物メルトとして存在し、その後斜長石斑晶に取り込まれ、マグマの冷却に伴って硫化鉱物閉鎖系として、硫化鉱物メルトから最初に磁硫鉄鉱が結晶化し、ついで残液からissとして晶出してきたものと考えられる。その後、issはアイソキューバ鉱及び黄銅鉱に分解したものと推察される。

硫化鉱物メルトの結晶化を考えていく場合、そのパルク組成が必要となる。それらのパルク組成を構成鉱物のEPMA分析値及びモード組成から計算によって求めた結果をTable 2に示してい

Blebs Host	BB-1 pl	BB-2 pl	BB-3 pl	BB-4 pl	BB-5 pl	NS-1 pl	NS-2 pl	NS-3 pl
Weight %								
Cu	3.31	4.11	3.78	3.78	4.90	10.17	10.90	11.95
Fe	57.41	56.72	57.02	57.00	55.40	51.72	51.11	50.22
Ni	0.39	0.38	0.38	0.38	0.48	0.29	0.28	0.26
S	38.89	38.79	38.82	38.84	39.22	37.82	37.71	37.57
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Atomic %								
Cu	2.27	2.82	2.59	2.59	3.24	7.06	7.56	8.31
Fe	44.71	44.22	44.43	44.42	43.20	40.79	40.36	39.73
Ni	0.29	0.28	0.28	0.28	0.38	0.21	0.21	0.20
S	52.73	52.68	52.70	52.71	53.18	51.94	51.87	51.76

BB:Byoubudake, NS; Namarisawa, pl;plagioclase

Table 2. Bulk composition for sulfide blebs in Byoubudake and Namarisawa lavas in plagioclase phenocryst from Zao volcano

る。これによると鉛沢溶岩中のものが屏風岳溶岩中のものより銅成分に富む。屏風岳溶岩中のものは磁硫鉄鉱固溶体の溶融点である1190℃ (Jensen, 1942) 以上の温度で、珪酸メルト中に液体不混和な硫化鉱物メルトとして、斜長石中に包有され、この温度以下で磁硫鉄鉱固溶体として結晶化したものと考えられる。その後冷却し、issが出現し、ほぼ950℃ (Kullerud *et al.*,1969の相図による) で磁硫鉄鉱固溶体、少量のiss及び硫化鉱物メルトとの3相領域 (Fig.3A) を形成した。ついで、硫化鉱物メルトはissと磁硫鉄鉱として結晶化し、一部磁硫鉄鉱固溶体からはiss、さらに黄銅鉱の安定温度領域 (557℃,Craig and Scott, 1974) 以下でissから黄銅鉱が離溶した。その後、同じ温度でissはアイソキューバ鉱に転移し、最終的に磁硫鉄鉱、アイソキューバ鉱と黄銅鉱の共生に変化し、磁硫鉄鉱の銅成分はissとして離溶したものと推察される。

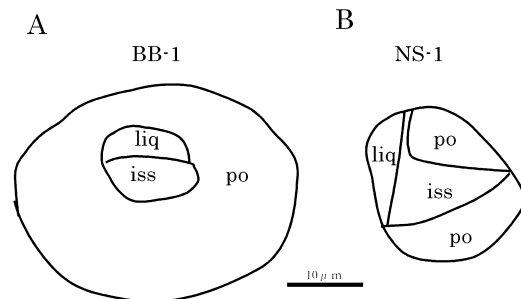


Fig. 3. Schematic phase assemblage of sulfide blebs at 950°C. A; Byoubudake bleb, B;Namarisawa bleb. Po; pyrrhotite, iss; intermediate solid solution, liq; sulfide liquid.

一方、鉛沢溶岩中のものは960℃ (アイソキューバ鉱固溶体の溶融点; Craig and Scott, 1976) 以上の温度で、不混和硫化鉱物メルトとして斜長石斑晶に包有されたものとみなされる、Kullerud *et al.* (1969) の相図によれば、最初に磁硫鉄鉱固溶体の晶出に引き続き、iss及び硫化鉱物メルトの3相共存が形成され、さらに低温で (ほぼ900℃) でissと磁硫鉄鉱の組み合わせになったものである (Fig.3B)。この場合、issと磁硫鉄鉱として結晶化し (ほぼ900℃)、このissは黄銅鉱の安定温度以下でissから離溶したものとみなされ、ほぼ同じ温度でissはアイソキューバ鉱に変化したものと考えられる。また、磁硫鉄鉱の銅成分はissとして離溶したものと推察される蔵王火山屏風岳及び鉛沢溶岩中のsulfide blebsのバルク組成はニッケルに乏しい。これに対しハ

ワイ Kilauea火山や太平洋中央海嶺などの海洋底玄武岩中のsulfide blebsはmssやペントランド鉱を含み、比較的ニッケルに富む組成であり、この点、海洋底玄武岩中の硫化鉱物とは異なる (Fig.4)。北海道樽前火山のもの (北風、1997)、鹿児島県桜島火山のもの (北風・上野、未公表資料) も同じようにニッケルに乏しいことから、この現象は結晶分化の進んだ島弧型カルクアルカリ岩系火山岩の特徴である可能性が高い。

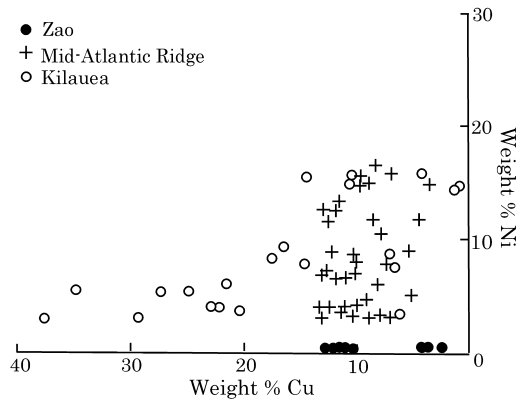


Fig. 4: Ni and Cu content (wt %) of sulfide blebs in various volcanic rocks. After Czamanske, and Moore.(1977) for Mid-Atlantic Ridge, and Skinner, and Peck (1969) for Kilauea.

謝辞 東北大学大学院理学研究科地球物質科学教室の秋月瑞彦名誉教授には本稿をまとめるに当たって種々ご意見を頂いた。また同教室薄片室の大山次男氏及び川野部裕之氏には実験に供した岩石の研磨薄片の製作をして頂き、またEPMA分析には伊藤嘉紀氏にお世話になった。記して謝意を表する。

## 引用文献

Cabri, L.J. 1973

New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ. Geol.*, 68, 443-454.

Craig, J.A. and Scott, S.D. 1976

Sulfide phase equilibria. In P.H. Ribbe ed., *Sulfide Mineralogy*, p.CS-1-CS-Ilo, *Reviews in Mineralogy of America*, vol. 1, Miner. Soc., Washington.

千葉とき子 1961

『蔵王火山の岩石学的研究』、『岩鉱』、46、73-85

Czamanske, G.K and Moore, J.M. 1977

Composition and phase chemistry of sulfide globules in basalt from the Mid-Atlantic Ridge rift valley near 37° N lat. *GeoI. Soc. Amer: Bu11.*, 88, 587-599.

Francis, A.D. 1990

Sulfide globules in mid-ocean ridge basalts (MORB), and the effect of oxygen abundance in Fe-S-O liquid on the ability of those liquids to partition metals from MORB and komatiite magmas *Chem. Geol.*, 85,199-213.

Harris, D.M. and Andeson, A.T. 1983

Concentrations, sources, and losses of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and S in Kilauean basalt. *Gechim. Cosmochim. Acta*, 47, 1139-1150.

Hattori, K. 1993

High-sulfur magma, a product of fluid discharge from underlying mafic magma: evidence from Mount Pinatubo, Philippines. *Geology*, 21, 1083-1083.

Hattori, K. 1996

Occurrence and origin of sulfide and sulfate in the 1991 Mount Pinatubo eruption products. In C.G. Newha11 and R.S. Punougbayan, Eds., *Fire and Mud: Eruption and Lahars of Mount Pinatubo, Philippine*, 807-824, PHIVOLCS and University of Washington Press., Seattle.

Jensen, E. 1942

Pyrrhotite: Melting relations and composition. *Amer. Jour. Sci.*, 240, 695-709.

Kanehira, K., Yid, 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. Jour.*, 7, 89-96.

北風 嵐 1997

『二、三の溶岩中にみられるsulfide petrology (Ⅱ) 一特に樽前溶岩中の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、219.

Kullerud, G., Yund, R.A., and Moh, G.H. 1969

Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S and Fe-Ni-S systems. In H.D.B. Wilson ed., *Magmatic Ore Deposits, Econ. Geol. Monogr.* 4, 323-343.

酒寄淳史 1985

『南蔵王火山の地質』。『岩鉱』、80、94-103.

酒寄淳史 1992

『蔵王火山の地質と岩石』、『岩鉱』、87、433-444.

Skinner, B.J. and Peck, D.L. 1969

An immiscible sulfide melts from Hawaii. *Econ. Geol. Monogr.*, 4, 310-322.

Stone, W.E. and Fleet, M.E. 1991

Nickel-copper sulfide from the 1959 eruption of Kilauea Volcano, Hawaii: Contrasting compositions and phase relations in eruption pumice and Kilauea Iki lava lake. *Amer. Mineral.*, 76, 1363-1372.