

## 山口県東部の層状マンガン鉱床に伴うNi-Co-As-S系 鉱物：特にgersdorffi te-co bal ti te固溶体の化学組成について

福岡, 正人  
九州大学理学部

広渡, 文利  
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4495927>

---

出版情報：九州大学理学部研究報告．地質学．13 (2), pp.239-249, 1980-02-29. 九州大学理学部  
バージョン：  
権利関係：

山口県東部の層状マンガニ鉱床に伴う Ni-Co-As-S 系鉱物  
—特に gersdorffite-cobaltite 固溶体の化学組成について\*—

福岡正人・広渡文利

On minerals in the system Ni-Co-As-S from the bedded manganese ore deposits in the eastern part of Yamaguchi Prefecture: on the chemical compositions of gersdorffite-cobaltite solid solution

Masato FUKUOKA and Fumitoshi HIROWATARI

Abstract

The mode of occurrences, optical properties, mineral parageneses, and chemical compositions of minerals within the system Ni-Co-As-S from four bedded manganese ore deposits, Fukumaki, Tsutsumi, Kusugi, and Fukadani mines, Yamaguchi Prefecture, are studied by means of microscopic observation, X-ray diffraction examination, and electron probe microanalysis.

Manganese ore deposit of the Fukumaki mine is found in the Ryoke metamorphic rocks, while those of other three mines found in the Kuga Group in age from Permian to Triassic have been thermally metamorphosed by intrusion of the Hiroshima type granitic rocks. Although the minerals within the system Ni-Co-As-S from these manganese ore deposits are fine-grained in size and small amount in occurrence, those accompany commonly in everywhere.

The results obtained are summarized as follows:

i) The minerals identified within the system Ni-Co-As-S are eight varieties of gersdorffite (NiAsS), cobaltite (CoAsS), niccolite (NiAs), millerite (NiS), safflorite (CoAs<sub>2</sub>), maucherite (Ni<sub>11</sub>As<sub>8</sub>), siegenite ((Co, Ni)<sub>8</sub>S<sub>4</sub>), and godlevskite ( $\beta$ -Ni<sub>7</sub>S<sub>8</sub>).

ii) There is a broad solid solution between gersdorffite and cobaltite whose chemical compositions vary as follows; Ni:Co ratio varies from 0.05:0.95 to 1:0, As: S ratio from 1.4:0.6 to 1:1, and (Fe+Mn):(Co+Ni) ratio from 0.35:0.65 to 0:1. Furthermore, it is worthy of notice that a "MnAsS" content of the gersdorffite-cobaltite solid solution varies to a maximum of 10 mol. %.

iii) The gersdorffite-cobaltite solid solution often occurs as a concentric intergrowth with niccolite, and is predominant constituent mineral within the system Ni-Co-As-S.

iv) Especially, the chemical composition of gersdorffite-cobaltite solid solution tends to show characteristic variation in each individual manganese ore deposit. Thus, it is very likely that this mineral is able to be used as an indicator to estimate qualitatively the behavior of Ni, Co, As, and Fe and the variation in temperature of the environment in the ore-forming process of the bedded manganese ore deposits.

I. はじめに

Ni および Co は、硫化鉱物、砒化鉱物あるいは硫化砒物として、わが国の層状マンガン鉱床中に少量ではあるが、産出することが知られている(松原, 1975). 特に熱変成作用を蒙った鉱床中には、alabandite に随伴してかなり普遍的に産出する. これら Ni-Co-As-S 系の鉱物は、一般に粒径数 100 $\mu$  以下でしかも散在するため、肉眼により認めることは困難である. しかし、

alabandite を除けば、これらの鉱物の産出量は他の硫化砒物に対して大きな割合を占める場合がしばしばあり、マンガン鉱物に随伴する重要な砒物の一つと言える.

今回、山口県東部の層状マンガン鉱床である福巻、堤、久杉および深谷鉱山からの試料について、とくに alabandite に伴う Ni-Co-As-S 系砒物の鉱物組合せおよび化学組成に注目して検討を行った. その結果、2, 3 の興味ある事実が明らかになったので報告する.

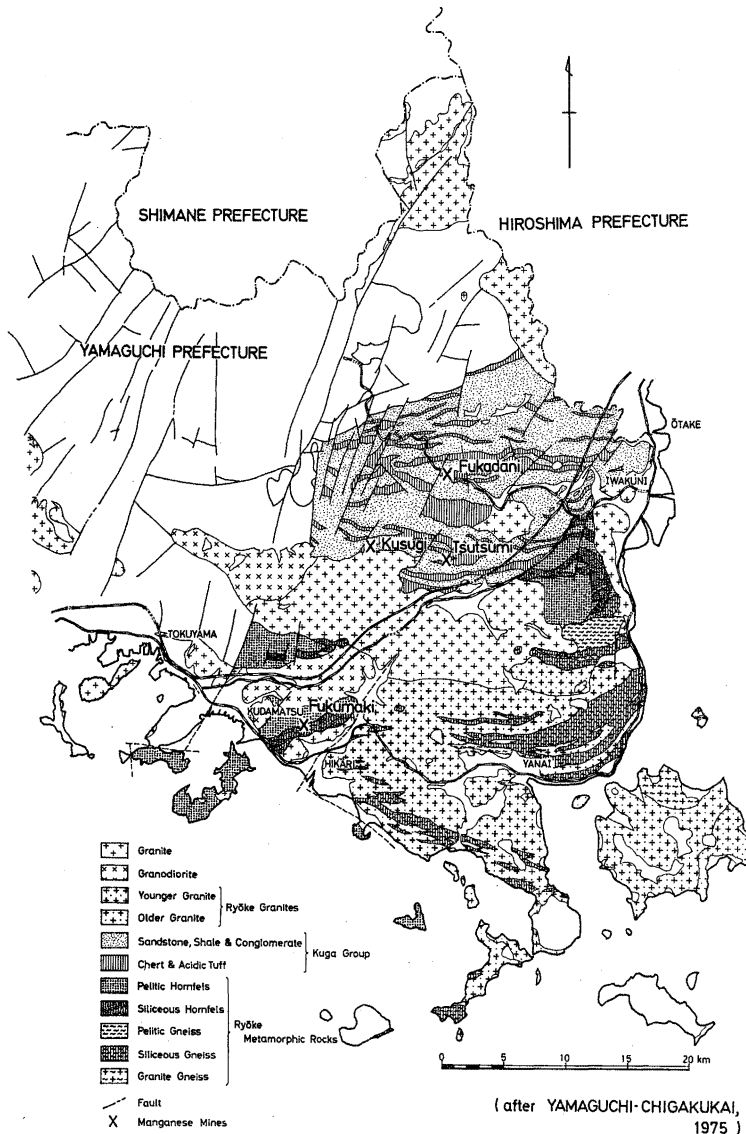


Fig. 1. Geological map and distribution of manganese mines. (Modified from Yamaguchi-Chigakukai, 1975)

## II. 試料の産地および鉱床概説

使用した試料を産出する鉱山の位置および付近の地質を Fig. 1 に示す。福巻鉱山は領家変成岩類中に存在し、他の3鉱山は玖珂層群中にある。本地域の地質および時代に関しては問題が残っているが、豊原 (1974, 1976) によれば、領家帯および玖珂層群の時代は、それぞれ二疊紀～三疊紀および三疊紀である。

福巻鉱山の付近の地質、鉱床および産出鉱物については広渡 (1961) による詳細な研究があり、また堤鉱山については広渡 (1964)、久杉鉱山については LEE (1955)、吉村・桃井 (1961)、吉村 (1969)、深谷鉱山については添田・三田村 (1964) による報告があるので、ここでは簡単に説明する。

### A. 福巻鉱山

本鉱床は、領家変成岩類の黒雲母片岩帯を構成する珪質黒雲母片岩あるいは泥質黒雲母片岩中に胚胎する。鉱床に直接する母岩の上盤は珪質黒雲母片岩、あるいは泥質黒雲母片岩の互層であるが、下盤は塊状珪岩である。鉱床付近の岩石は、白亜紀の広島型花崗岩類により、熱変成作用を蒙っている。鉱石鉱物は、rhodonite, tephroite, alabandite を主として、manganosite, spessartine, rhodochrosite, alleghanyite, sonolite, galaxite, pyrochroite など多種類にわたる。

### B. 堤 鉱 山

本鉱床は、玖珂層群のチャート中に胚胎し、上盤は千枚珪岩、下盤は塊状珪岩である。鉱床付近は、広島型花崗岩類により弱い熱変成作用を蒙っている。鉱石鉱物は、rhodonite, pyroxmangite, tephroite, spessartine を主とし、少量の alabandite, dannemorite, rhodochrositeなどを伴う。

### C. 久杉鉱山蔵目木鉱床

本鉱床の母岩は、堤鉱山の場合と同様であるが、花崗岩類による熱変成作用を強く受け、さらにアプライト岩脈の進入がみられる。鉱石鉱物は、rhodonite, tephroite, spessartine, alabandite を主とし、dannemorite, alleghanyiteなどを伴う。

### D. 深谷鉱山深谷口鉱床

本鉱床も、玖珂層群中のチャート中に胚胎するが、鉱床の上盤は塊状珪岩、下盤は不明である。鉱床付近は、堤鉱山と同様、弱い熱変成作用を蒙っている。鉱石鉱物は、rhodonite, pyroxmangite, rhodochrosite を主とし、spessartine, dannemoriteなどを伴う。

## III. 実験方法

各鉱山産試料 (Fig. 2) について、透過・反射顕微鏡、X線粉末回折装置および EPMA などを用いて同定を行った後、Ni-Co-As-S 系鉱物については EPMA による定量分析を行った。測定元素は、定性分析で確認した Ni, Co, Fe, Mn, As, Sb, S の7元素である。

EPMA (JXA-5 A型, JEOL) による測定条件は、加速電圧 20kV, 試料電流 0.015 $\mu$ A (純鉄上), 電子ビーム径 1~2 $\mu$ , X線取出角 40°である。使用した特性X線は Ni-K $\alpha$  (分光結晶 LiF, 標準試料金属 Ni), Co-K $\alpha$  (LiF, 金属 Co), Fe-K $\alpha$  (LiF, 天然産 Cu-FeS<sub>2</sub>), Mn-K $\alpha$  (LiF, 合成 MnS), As-K $\alpha$  (LiF, 金属 As), Sb-L $\alpha$  (PET, 金属 Sb), S-K $\alpha$  (PET, 天然産 CuFeS<sub>2</sub>) である。補正方法は ZAF 法を用いた。

さらに、硬度の測定は明石製微小硬度計 (MVK-D型) を用いた。測定条件は、荷重 25g, 荷重保持時間 20秒である。

また、試料中の主要マンガン鉱物の化学組成については、すでにその一部を報告した (福岡・広渡, 1978) ので、今回は alabandite の組成のみを併記した。

## IV. Ni-Co-As-S 系鉱物の産状と化学組成

Fig. 2 に各鉱山産試料の構成鉱物の種類、産出頻度、および共存する alabandite の固溶 FeS 量 (wt. %) を示す。今回確認した Ni-Co-As-S 系の鉱物は、gersdorffite\*, cobaltite\*, niccolite, millerite, safflorite, siegenite, maucherite, godlevskite の8種類である。この他に、Ni あるいは As を含む鉱物として、pentlandite, arsenopyrite が認められる。

以下にそれぞれの鉱物について、鏡下の性質、共存関係、化学組成、および微小硬度 (VHN<sub>25</sub>) について、各鉱山毎に説明する。

### A. 福巻鉱山産の Ni-Co-As-S 系鉱物

Fig. 2 に示すように、上記4鉱山の中で、最も多

\*gersdorffite と cobaltite との間には、高温では完全固溶体 (立方晶系, 空間群 Pa3) が存在するが、低温測ではそれぞれ三斜晶系 (P1) および斜方晶系 (Pca2<sub>1</sub>) をとり、不混和領域が現れる (BAYLISS, 1969)。しかし、今回観察した gersdorffite-cobaltite は、光学的に等方性を示し、かつ組成的に連続しているので、一応 Ni:Co=1:1 の組成で両者を分けた。また、固溶体全体を指す場合には、gersdorffite-cobaltite 固溶体という言葉を使った。



Table 1 Chemical compositions and microhardnesses of gersdorffite-cobaltite solid solution, niccolite, millerite, safflorite, maucherite, and godlevskite from the Fukumaki mine.

	Wt. %								VHN <sub>25</sub>
	Mn	Fe	Co	Ni	As	Sb	S	Total	
<u>Gersdorffite-Cobaltite</u>									
5711503-6-B	0.57	0.46	32.14	2.75	46.94	0.00	18.59	101.45	n. d.
571118-3-A	0.77	0.35	30.40	4.87	46.23	0.00	18.11	100.73	1206
571145-2-D	1.18	0.23	25.81	11.01	44.91	1.13	17.38	101.65	894
571154-2-1-B	0.67	0.45	19.52	16.47	44.97	0.18	19.17	101.43	514
571145-3-C	0.52	0.39	14.96	20.87	45.75	0.26	18.39	101.14	803
571145-3-D	1.34	0.24	10.07	25.53	45.19	0.66	18.65	101.68	n. d.
571154-2-1-C	1.57	0.18	2.50	32.29	45.20	0.08	19.10	100.92	n. d.
5711503-5-B	0.71	0.28	0.00	35.13	45.77	0.26	18.84	100.99	n. d.
<u>Niccolite</u>									
571145-2-B	0.12	0.02	4.46	40.87	54.83	0.95	0.12	101.37	464
571154-2-1-A	0.16	0.02	0.64	44.40	55.11	0.30	0.20	100.83	383
571154-2-3-A	0.24	0.02	0.00	45.36	55.09	0.27	0.17	101.15	405
571145-3-A	0.25	0.02	1.33	43.37	55.36	0.63	0.11	101.07	455
571145-2-C	0.33	0.02	1.90	43.06	55.11	0.89	0.14	101.45	413
5711109 (a)-3-D	0.35	0.03	0.57	43.27	54.77	0.50	0.15	99.64	503
5711109 (a)-3-C	0.60	0.04	0.27	45.29	54.69	0.51	0.20	101.60	548
5711515-1-A	0.95	0.10	0.02	44.60	55.34	0.12	0.15	101.28	514
<u>Millerite</u>									
5711109 (c)-1-A	2.52	0.74	0.42	61.39	0.34	0.00	35.44	100.85	311
<u>Safflorite</u>									
5711109 (a)-1-E	0.18	0.12	27.55	2.01	70.94	0.27	0.30	101.37	946
571118-2-E	0.56	0.25	27.05	1.35	70.74	0.00	0.51	100.46	847
571118-2-A	1.01	0.35	26.61	1.89	70.21	0.00	0.35	100.42	762
<u>Maucherite</u>									
5711109 (c)-2-B	0.34	0.01	0.11	52.01	47.28	0.45	0.21	100.41	405
5711109 (c)-2-D	0.12	0.00	0.86	52.13	47.10	1.19	0.11	101.51	707
<u>Godlevskite</u>									
571193-1-A	4.01	2.28	0.08	63.35	0.00	0.00	32.84	102.56	n. d.

n. d. : not determined

(Fig. 3). 一般に (i) + (ii) の場合の組合せが最も多い (plate 16-5~7).

VHN<sub>25</sub> (Table 1 に一部併記) は, 514~1332 と大きく変動するが, NiAsS に近い組成のものでは 700 以下から, CoAsS に近い組成のものでは 1200 以上の値まであり, Ni: Co 比に従い変化する傾向がみられる.

## 2. niccolite (NiAs)

砒化鉱物中で最も産出量が多い.

鏡下では, 黄色-ピンク色味を帯びた白色で, 多色性, 異方性とも顕著である.

前述した gersdorffite-cobaltite 固溶体に囲まれて存在する. 一見, niccolite のみよりなる結晶粒においても, その周囲には gersdorffite-cobaltite 固溶体がフィルム状に生じている.

化学組成は Table 1 に示すように, (Ni<sub>0.92-1.04</sub> Co

0.00-0.11 Mn<sub>0.00-0.02</sub>) Σ<sub>1.02-1.06</sub> (As<sub>0.92-1.00</sub>Sb<sub>0.00-0.07</sub> S<sub>0.00-0.01</sub>) Σ<sub>1.00</sub> と比較的変動が少ない. VHN<sub>25</sub> は 383~548 (平均 472) である.

## 3. millerite (NiS)

含 Ni・Co 硫化鉱物中で最も産出量が多い.

鏡下では, 明るい黄色を呈し, 弱い多色性と強い異方性を示す.

alabandite 中に懸滴状に存在する場合と, gersdorffite-cobaltite 固溶体に隣接する場合があるが, 粒径は前者では 10μ 以下, 後者では ~100μ 程度である.

分析結果の一例を Table 1 に示す. 化学組成はほとんど変化せず (Ni<sub>0.94-0.98</sub> Mn<sub>0.01-0.06</sub> Fe<sub>0.01-0.02</sub> Co<sub>0.00-0.05</sub>) Σ<sub>1.00-1.05</sub> S<sub>1.00</sub> である. VHN<sub>25</sub> は 311~339 (平均 325) である.

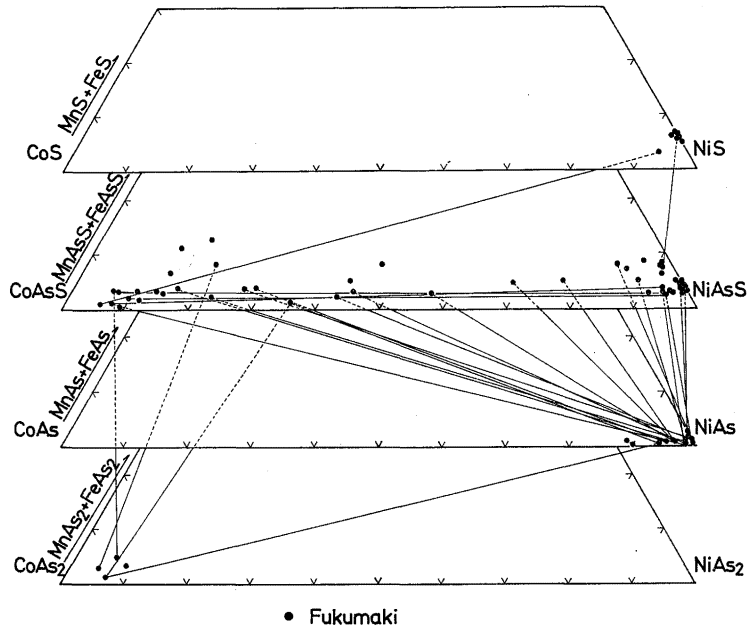


Fig. 3 Compositional variations of millerite, gersdorffite, cobaltite, niccolite, and safflorite from the Fukumaki mine. The tie lines joining individual points represent paragenetic relations.

#### 4. safflorite( $\text{CoAs}_2$ )

鏡下では、白色を呈し、微弱な多色性と強い異方性を示す。前述の niccolite に囲まれて存在する場合と、cobaltite に囲まれる場合とがある。化学組成は Table 1 に示すように、 $(\text{Co}_{0.95-0.98} \text{Ni}_{0.05-0.10} \text{Mn}_{0.01-0.04} \text{Fe}_{0.00-0.01}) \Sigma_{1.04-1.10} (\text{As}_{1.97-1.98} \text{S}_{0.02-0.03}) \Sigma_{2.00}$  である。VHN<sub>25</sub> は 762~946 (平均 829) である。

#### 5. siegenite( $(\text{Co, Ni})_3\text{S}_4$ )

鏡下では、白色を呈し、等方性を示す。主に alabandite 中に粒状 (粒径  $10\mu$  程度) を呈して産出し、一部 gersdorffite-cobaltite 固溶体と隣接する場合がある。化学組成は  $(\text{Co}_{1.61} \text{Ni}_{1.27} \text{Fe}_{0.10} \text{Mn}_{0.07}) \Sigma_{3.05} (\text{S}_{3.99} \text{As}_{0.01}) \Sigma_{4.00}$  である。VHN<sub>25</sub> は 548 であ

る。

#### 6. maucherite( $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ )

鏡下では、黄白色を呈し、微弱な多色性と強い異方性を示す。自形~半自形の長さ  $500\mu$  程度に達する特徴的な柱状結晶である。alabandite と密接に存在するが、結晶の周囲はフィルム状の gersdorffite および millerite が生成している。化学組成は Table 1 に示すように、 $(\text{Ni}_{11.05-11.39} \text{Mn}_{0.03-0.11} \text{Co}_{0.01-0.18}) \Sigma_{11.15-11.51} (\text{As}_{7.82-7.87} \text{Sb}_{0.05-0.13} \text{S}_{0.04-0.08}) \Sigma_{8.00}$  である。VHN<sub>25</sub> は 405-762 (平均 637) である。

#### 7. godlevskite( $\beta\text{-Ni}_7\text{S}_6$ )

鏡下では、millerite に比べて黄色味が弱く、また異方性も弱い。alabandite 中に懸滴状 (粒径  $10\mu$  以

### Explanation of Plate 15

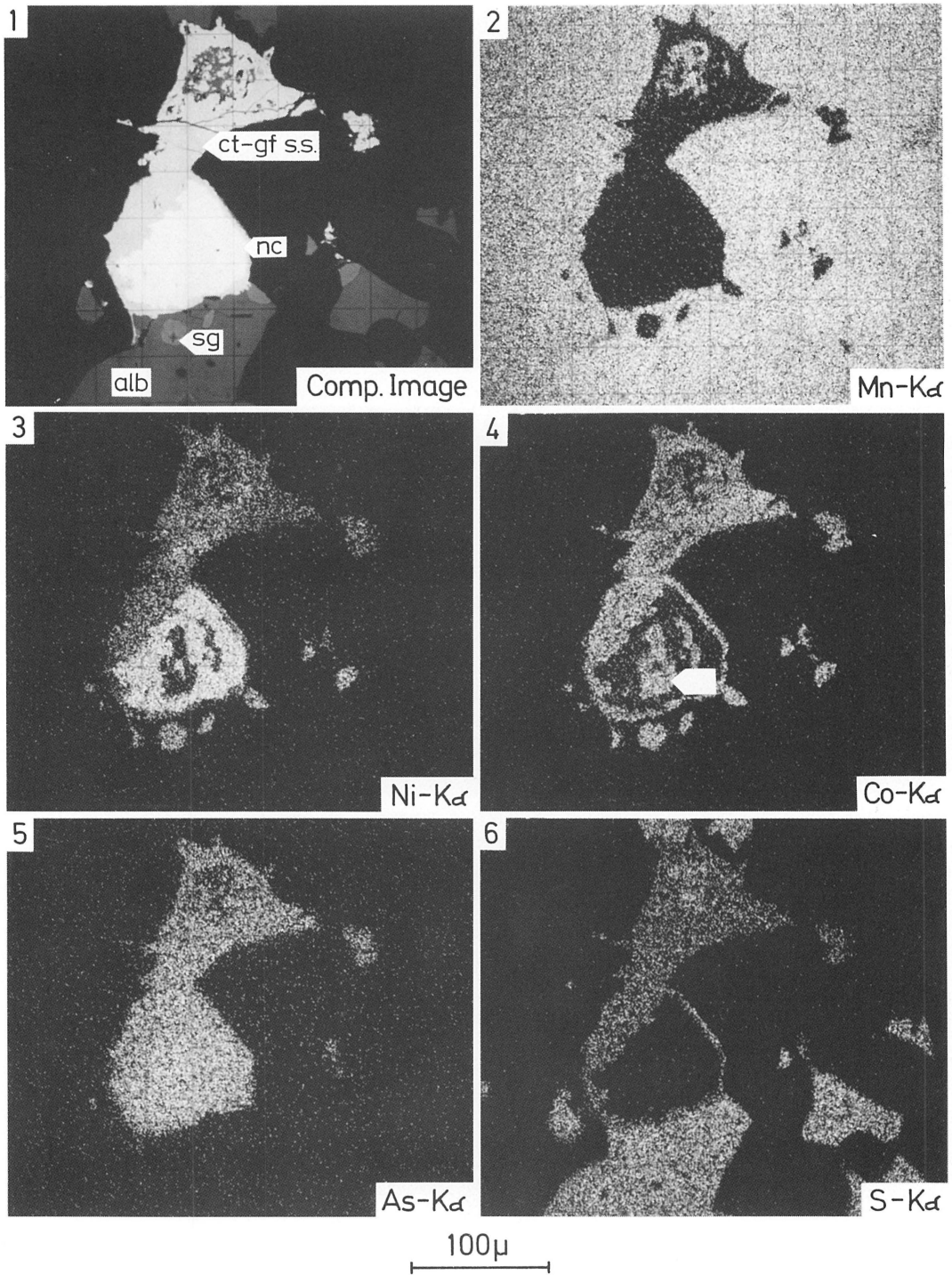
EPMA photographs of the sample from the Fukumaki mine. (Sample No. 5711109(a)-1)

Fig. 1 Composition image. The crosses are Vickers hardness marks.

Figs. 2-6 Characteristic X-ray image of Mn-K $\alpha$ , Ni-K $\alpha$ , Co-K $\alpha$ , As-K $\alpha$ , and S-K $\alpha$ , respectively.

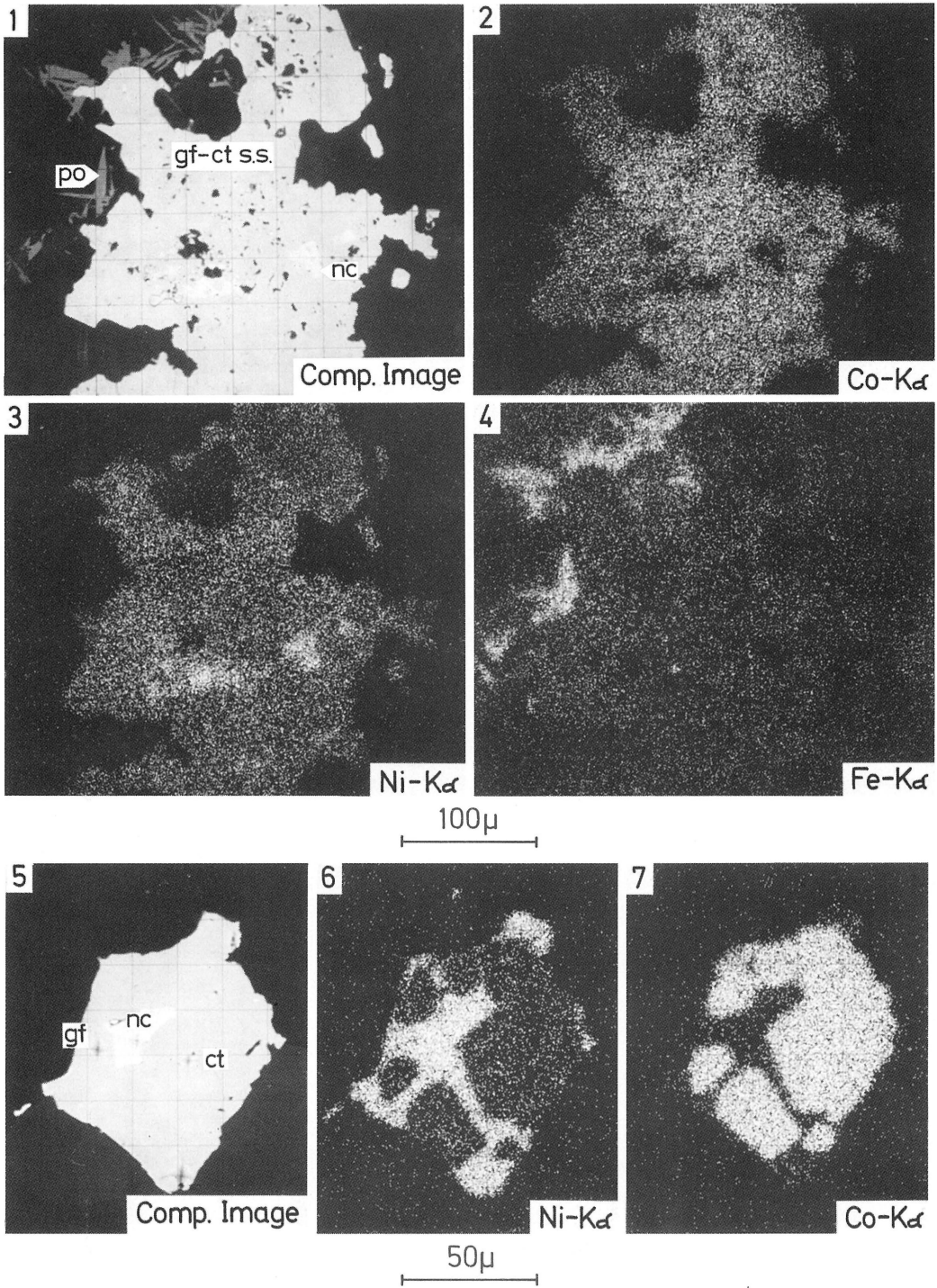
ct-gf s. s.: cobaltite-gersdorffite solid solution, nc: niccolite,

sg: siegenite, sf: safflorite, alb: alabandite.



福岡正人ほか：山口県東部の層状マンガン鉱床に伴う Ni-Co-As-S 系鉱物





福岡正人ほか：山口県東部の層状マンガン鉱床に伴う Ni-Co-As-S 系鉱物

Table 2. Chemical compositions and microhardnesses of gersdorffite-cobaltite solid solution and niccolite from the Tsutsumi, Kusugi, and Fukadani mines.

	Wt. %								VHN <sub>25</sub>
	Mn	Fe	Co	Ni	As	Sb	S	Total	
<u>TSUTSUMI</u>									
<u>Gersdorffite-Cobaltite</u>									
58052015-3-A	0.76	1.15	17.40	15.24	52.33	0.00	13.66	100.54	1064
58052015-3-C	0.54	1.30	14.32	18.39	54.02	0.01	12.56	101.14	894
58052006-1-A	0.05	1.11	11.92	19.64	55.29	0.05	11.63	99.69	920
58052015-2-B	0.91	1.79	8.87	22.91	52.77	0.13	12.00	99.38	894
58052015-1-C	0.83	1.34	7.92	23.91	56.04	0.13	11.25	101.42	920
58052006-4-B	0.93	2.82	7.33	24.10	51.59	0.14	14.49	101.40	847
58052006-4-D	1.08	3.71	2.91	27.76	47.60	0.18	17.06	100.30	824
58052006-3-B	1.31	0.58	0.06	34.82	45.35	0.26	18.95	101.33	514
<u>Niccolite</u>									
58052006-3-A	0.68	0.08	0.05	44.56	54.41	0.41	0.23	100.42	536
58052006-4-A	0.98	0.13	0.03	44.04	54.52	0.30	0.25	100.25	376
58052004-1-3-C	1.02	0.11	0.06	44.45	54.24	0.75	0.15	100.78	397
58052004-1-3-B	1.31	0.14	0.12	44.24	54.00	0.94	0.12	100.87	376
<u>KUSUGI-ZÖMEKI</u>									
<u>Gersdorffite</u>									
58052602-1-B	0.89	8.26	5.08	22.06	46.76	0.00	17.74	100.79	824
<u>FUKADANI-FUKADANIGUCHI</u>									
<u>Gersdorffite-Cobaltite</u>									
50122801-1-5-B	0.92	2.46	25.48	6.85	44.45	0.00	18.85	99.01	1064
50122801-5-3-A	0.15	3.91	19.63	11.66	44.61	0.00	19.44	99.40	1132
50122801-5-6-B	0.07	7.83	14.63	13.05	47.59	0.00	17.82	100.99	1132
50122801-2-6-A	0.81	7.91	10.07	17.13	48.80	0.00	15.72	100.44	n. d.
50122801-3-1-A	1.20	7.80	6.36	20.24	48.33	0.00	16.39	100.32	n. d.
50122801-5-4-B	0.40	6.44	4.07	24.20	49.62	0.00	16.06	100.79	894
50122801-4-5-B	0.34	5.70	1.84	27.75	48.55	0.26	17.12	101.56	824
50122801-5-5-B	0.54	4.82	0.14	29.89	48.62	0.51	16.26	100.78	870
<u>Niccolite</u>									
50122801-2-3-A	0.04	0.14	0.13	44.67	55.38	0.40	0.06	100.82	514
50122801-4-5-A	0.09	0.09	0.05	44.39	54.35	0.66	0.05	99.68	405
50122801-3-5-A	0.11	0.34	0.55	43.06	55.23	0.82	0.05	100.16	437
50122801-5-4-A	0.13	0.14	0.12	44.49	54.84	0.52	0.04	100.28	429
50122801-4-2-A	0.23	0.10	0.05	44.64	54.29	0.61	0.09	100.01	397
50122801-5-5-A	0.30	0.17	0.06	44.44	55.15	0.66	0.09	100.87	548
50122801-2-2-A	0.31	0.29	0.10	44.07	55.08	0.70	0.07	100.62	455
50122801-4-1-A	0.39	0.25	0.10	44.31	54.67	0.72	0.09	100.53	n. d.

n. d. : not determined

### Explanation of Plate 16

Figs. 1-4 EPMA photographs of the sample from the Fukadani mine.  
(Sample No. 50122801-3-5)

Fig. 1 Composition image.

Figs. 2-4 Characteristic X-ray images of Co-K $\alpha$ , Ni-K $\alpha$ , and Fe-K $\alpha$ , respectively.

gf-ct s. s. : gersdorffite-cobaltite solid solution, nc: niccolite, po: pyrrhotite.

Figs. 5-7 EPMA photographs of the sample from the Fukumaki mine.  
(Sample No. 5711109(a)-1)

Fig. 5 Composition image. The crosses are Vickers hardness marks.

Figs. 6-7 Characteristic X-ray images of Ni-K $\alpha$  and Co-K $\alpha$ , respectively.  
gf: gersdorffite, ct: cobaltite, nc: niccolite.

下) をなして少量存在する. 同一試料中に millerite および pentlandite も存在するが, 隣接はしない. 分析結果の一例を Table 1 に示す. 化学組成は (Ni<sub>6.32-6.41</sub> Mn<sub>0.30-0.43</sub> Fe<sub>0.22-0.24</sub> Co<sub>0.00-0.01</sub>) Σ<sub>6.92-7.00</sub> S<sub>6.00</sub> と比較的 Mn を多く固溶する. VHN<sub>25</sub> は微粒のため測定できなかった.

上記 Ni-Co-As-S 系鉱物の中で, gersdorffite-cobaltite 固溶体, niccolite, safflorite, siegenite の組合せの EPMA 像を plate 15 に示す.

### B. 堤鉱山産の Ni-Co-As-S 系鉱物

Fig. 2 に示すように, Ni-Co-As-S 系鉱物としては gersdorffite-cobaltite 固溶体と niccolite が認められるのみである. これらの鉱物は, galena, sphalerite, chalcopyrite, pyrrhotite とともに alabandite と同時期に生成したものであり, pyrite はさらに後期に生成している.

#### 1. gersdorffite-cobaltite 固溶体

粒径~100 $\mu$  程度で, 他形~半自形の球状~矩形状を呈する. 福巻鉱山の場合のように, 結晶の中心部に

niccolite が生じている場合もあるが, そうでない場合の方が多い.

化学組成の一部を Table 2 に示し, また niccolite との共存関係とともに Fig. 4 に図示する. 図からわかるように, 組成的には大部分が gersdorffite の領域に入り, Fe + Mn の固溶量は福巻鉱山より多い. さらに, 福巻鉱山の場合, gersdorffite および cobaltite の端成分に近い組成を持つ相と相が, 比較的明瞭な境をなして一つの鉱物粒を形成していたが, 本鉱山の場合には連続的な組成変化を示す単一相であることが多い.

VHN<sub>25</sub> は 514~1064 と変化するが, Ni : Co 比の変化に従う傾向がある (Table 2).

#### 2. niccolite

niccolite は gersdorffite と共存する場合もあれば, 単独でマンガン鉱物中に散在することもある. 粒径は数10 $\mu$  程度で, 球状に近い形状を示す.

化学組成は, Table 2 にしめすように (Ni<sub>1.02-1.03</sub> Mn<sub>0.02-0.03</sub> Σ<sub>1.04-1.06</sub> (As<sub>0.98-0.99</sub> Sb<sub>0.00-0.01</sub> S<sub>0.01</sub>) Σ<sub>1.00</sub> とほとんど一定である. VHN<sub>25</sub> は 376-536 (平

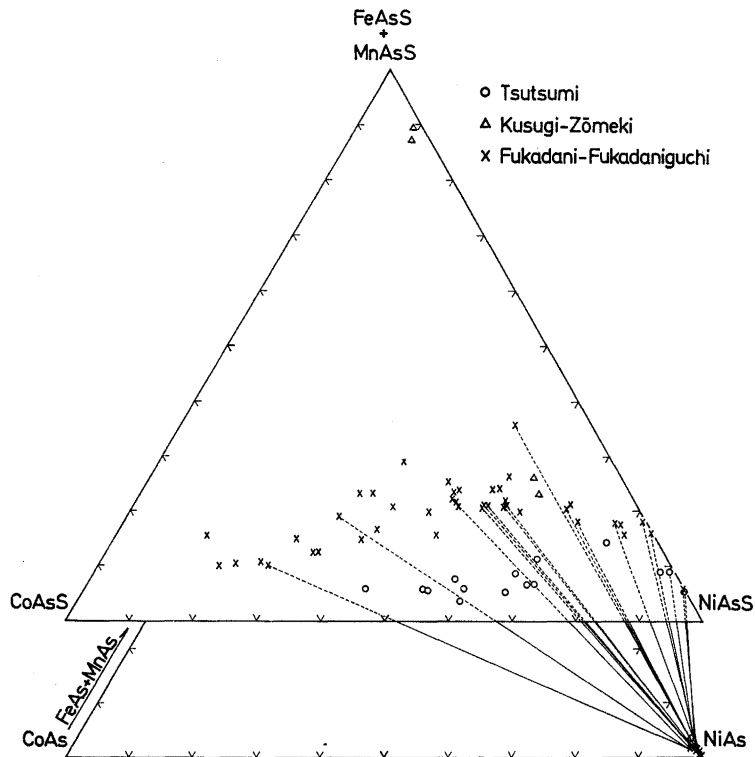


Fig. 4. Compositional variations of gersdorffite, cobaltite, arsenopyrite, and niccolite from the Tsutsumi, Kusugi, and Fukadani mines. The tie lines, the same to Fig. 3.

均421) である。

C. 久杉鉱山蔵目木鉱床産の Ni-Co-As-S 系鉱物

Fig. 2 に示すように, Ni-Co-As-S 系鉱物としては gersdorffite が認められるのみである。この鉱物は, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, arsenopyrite とともに, alabandite と同時期に生成している。他に, native Bi, matildite が少量存在するが, これらも alabandite と同時と考えられる。pyrite はより後期である。

1. gersdorffite

粒径 100 $\mu$  程度で, 粒状を呈する。

分析結果の一例を Table 2 に示す。また, arsenopyrite の組成とともに Fig. 4 に図示する。本鉱山の gersdorffite は, 福巻および堤鉱山にくらべて, Fe+Mn の固溶量がかなり多い。VHN<sub>25</sub> は 824-974 (平均 899) である。

D. 深谷鉱山深谷口鉱床産の Ni-Co-As-S 系鉱物

Fig. 2 に示すように, Ni-Co-As-S 系鉱物として, gersdorffite-cobaltite 固溶体および niccolite が認め

られる。これらは, pentlandite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, galena とともに, alabandite と同時に生成している。極少量の pyrite が存在するが, 生成時期は不明である。

1. gersdorffite-cobaltite 固溶体

粒径が, 数 10 $\mu$ ~数 100 $\mu$  程度まで変化し, さらにその形状も粒状~不規則塊状と変化に富む。その結晶粒中に niccolite を含む場合 (plate 16-1~4) もあるが, そうでない場合の方が多い。

化学組成の一部を Table 2 に示し, また niccolite との共存関係とともに Fig. 4 に図示する。本鉱山の場合, Ni-Co 間の固溶領域の幅は, ほぼ福巻鉱山に匹敵し, Fe+Mn の固溶量は久杉鉱山と同等である。VHN<sub>25</sub> は 824~1206間に変動するが, Ni:Co 比に従って変化する傾向がある (Table 2)。

2. niccolite

常に gersdorffite-cobaltite 固溶体に囲まれて存在し, 粒径も数10 $\mu$  程度である。化学組成は, Table 2 に示すように (Ni<sub>0.98-1.04</sub> Mn<sub>0.00-0.01</sub> Fe<sub>0.00-0.01</sub> Co<sub>0.00-0.01</sub>  $\Sigma$ <sub>1.00-1.05</sub> (As<sub>0.99-1.00</sub> Sb<sub>0.00-0.01</sub>)  $\Sigma$ <sub>1.00</sub> と理想値に近い。VHN<sub>25</sub> は 397-548 (平均 450) である。

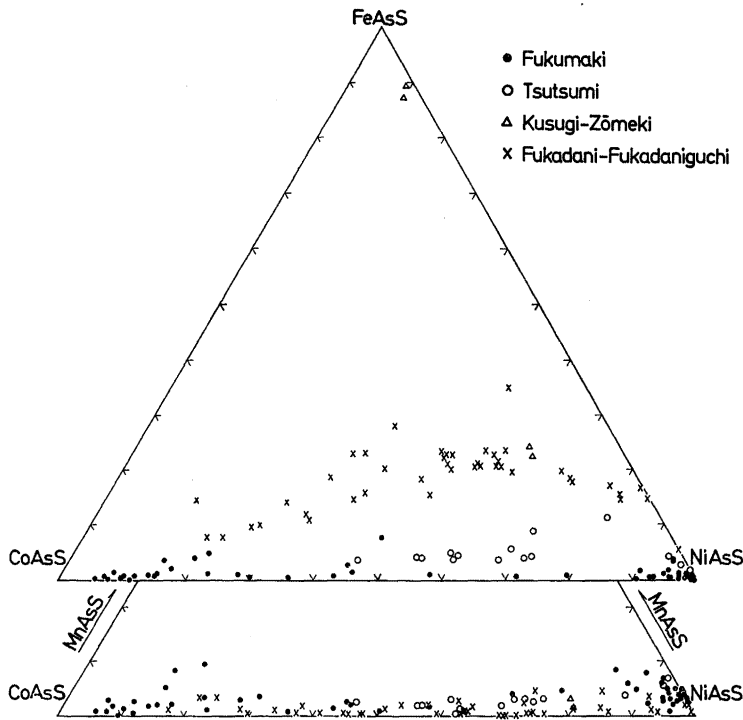


Fig. 5 Compositional variations of gersdorffite, cobaltite, and arsenopyrite. Upper: Compositional diagram of the NiAsS-CoAsS-FeAsS system, Lower: Compositional diagram of the NiAsS-CoAsS-MnAsS system.

## V. 考 察

各鉱山産の Ni-Co-As-S 系鉱物について述べてきたが、その中で最も広範に産出し、かつ組成的に大きな変化を示す gersdorffite-cobaltite 固溶体に注目して、各鉱山間で比較してみる。

## A. gersdorffite-cobaltite 固溶体中の Fe および Mn

gersdorffite-cobaltite 固溶体中の Fe+Mn の量はすでに Fig. 3 および Fig. 4 に示した。ここでは、さらに Fe と Mn を分けて Fig. 5 に図示した。

図からわかるように、Fe の固溶量は、福巻一堤一

久杉および深谷鉱山の順に多くなっている。これは、共存する alabandite 中の FeS 量の変化の傾向と非常に似ている (Fig. 2)。また、特に深谷鉱山の場合には、Ni : Co 比が 0.7 : 0.3 付近で最も Fe が多く固溶している。

一方、Mn の固溶量は、各鉱山間で著しい相違はないが、福巻鉱山で比較的多く、深谷鉱山で少ない。また、gersdorffite および cobaltite の各端成分に近い部分で、Mn の量が増えている。

特に福巻鉱山の場合には、Fe よりも Mn の方が多く固溶しており、最高約 10 mol. % “MnAsS” に達することは、注目に値する。

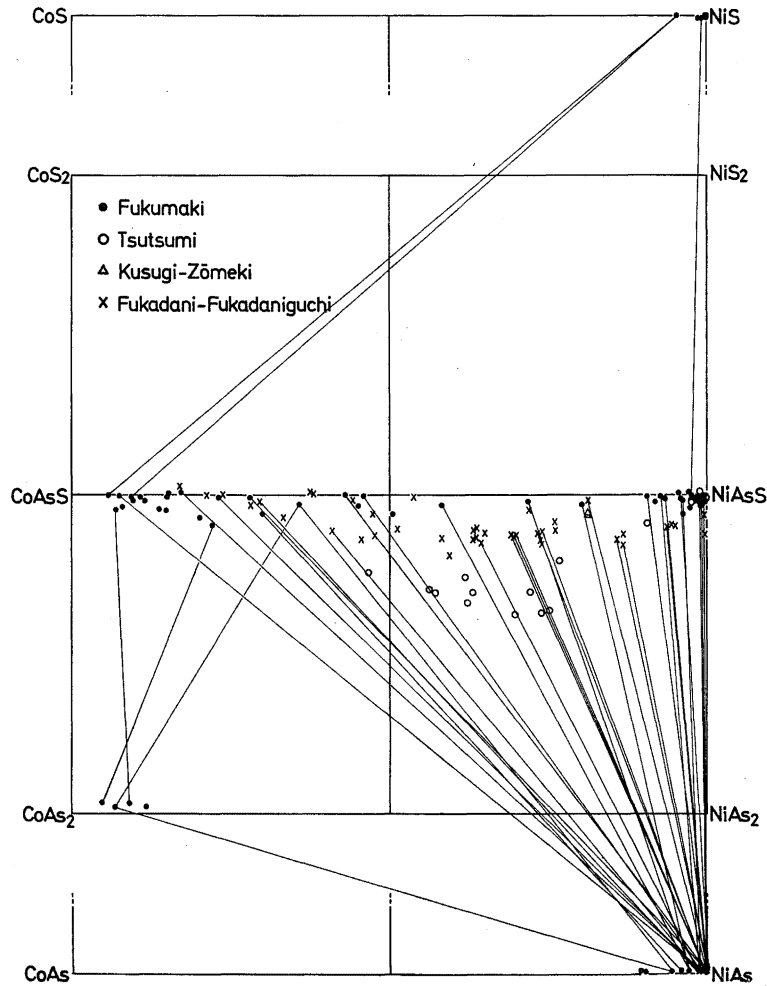


Fig. 6. Compositional variations and their paragenetic relations of gersdorffite, cobaltite, millerite, safflorite, and niccolite. The tie lines, the same to Fig. 3. Inner: Compositional diagram of the  $\text{NiS}_2$ - $\text{NiAs}_2$ - $\text{CoS}_2$ - $\text{CoAs}_2$  system, Outer: Compositional diagram of the  $\text{NiS}$ - $\text{NiAs}$ - $\text{CoS}$ - $\text{CoAs}$  system.

### B. gersdorffite-cobaltite 固溶体中のAsおよびS

Figs. 3-5 では、陽イオンの変化に注目したが、次に陰イオンに注目してみる。

Fig. 6 には、Fe, Mn, Sb を除外して各データを図示した。どの鉱山のものも、As : S 比が 1 : 1 から S 側には固溶体は存在せず、As 側に延びている。As の量は、福巻—久杉および深谷—堤鉱山の順に増え、特に堤鉱山では最高 As : S 比が 1.4 : 0.6 に達する。また、その最高値付近では、Ni : Co 比が 0.7 : 0.3 である。

以上、Ni-Co-As-S 系鉱物、特に gersdorffite-cobaltite 固溶体の化学組成および共存関係について述べた。今まで、層状マンガン鉱床中の含 Ni-Co-As 鉱物についての詳細な検討はほとんどなされておらず、それらの元素の起源ともからんで、問題点は残されたままである。

今回、上記 4 鉱山産の試料を検討した結果、鉱物組合せとしては、gersdorffite-cobaltite 固溶体-niccolite の場合が大部分で、また gersdorffite-cobaltite 固溶体は Ni-Co-Fe-(Mn)-As-S-(Sb) 系内に広い固溶領域を有することが明らかになった。しかも、各鉱山毎に、特徴ある組成範囲を持っている。従って、それらの元素の挙動を比較する上で、gersdorffite-cobaltite 固溶体は有用な indicator と考えることができる。

さらに、KLEMM (1965) が示しているような geothermometer としての役割も、Ni-Co-As-S 系内の研究が進めば、有効になるだろう。

## VI. ま と め

山口県東部の層状マンガン鉱床である福巻、堤、久杉および深谷の 4 鉱山から産出する Ni-Co-As-S 系鉱物、特に gersdorffite-cobaltite 固溶体の化学組成および共存関係などについて検討を行った。その結果、次のことが明らかになった。

1) Ni-Co-As-S 系鉱物として、gersdorffite, cobaltite, niccolite, millerite, safflorite, maucherite, siegenite, および godlevskite の 8 種類を確認した。

2) gersdorffite と cobaltite は、Ni : Co 比が 0.05 : 0.95 ~ 1 : 0, As : S 比が 1.4 : 0.6 ~ 1 : 1, そして (Fe+Mn) : (Co+Ni) 比が 0.35 : 0.65 ~ 0 : 1 と広い領域の固溶体をなす。特に、Mn が最高 10 mol. % “MnAsS” 程度まで固溶している。

3) 産出量が最も多いのは gersdorffite-cobaltite 固溶体であり、niccolite との組合せがしばしばみられる。

4) 特に gersdorffite-cobaltite 固溶体の化学組成は、各産出鉱山毎に特徴ある傾向を示し、それにより、層状マンガン鉱床における Ni, Co, As および Fe の挙動ならびに生成温度などの定性的な推定に使える可能性がある。

## 文 献

- BAYLISS, P. (1969): X-ray data, optical anisotropy, and thermal stability of cobaltite, gersdorffite, and ullmannite. *Mineral. Mag.*, 37, (285), 26-33.
- 福岡正人・広渡文利 (1978): Alabandite の化学組成およびその共存鉱物について (その 4) —特に山口県福巻鉱山産主要マンガン鉱物の化学組成について—。三鉱学会秋季連合学術講演会演旨, 73.
- 広渡文利 (1961): 山口県福巻鉱山のマンガン鉱物と共生関係について。地調月報, 12, (8), 565-572, pls. 1-9.
- (1964): マンガン鉱床産の 2, 3 のマンガンざくろ石について。九大理研報, [地質], 7, (1), 113-119.
- KLEMM, D. D. (1965): Synthesen und Analysen in den Dreiecksdiagrammen FeAsS-CoAsS-NiAsS und FeS<sub>2</sub>-CoS<sub>2</sub>-NiS<sub>2</sub>. *N. Jb. Miner. Abh.* 103, (3), 205-255.
- LEE, D. E. (1955): Mineralogy of some Japanese manganese ores. *Stanford Univ. Publ.*, [Geology], 5, 1-64.
- 松原 聡 (1975): 福島県 御所 鉱山産 manganberzeliite. 鉱物雑, 12, (4), 238-252.
- 添田 晶・三田村信雄 (1964): A 玖珂郡美川地区。国内鉄鋼原料調査第 3 報, 197-202.
- 豊原富士夫 (1974): 山口県東部・玖珂層群および領家変成岩類の時代について。地質雑, 80, (1), 51-53.
- (1975): 山口県東部の三郡—山口帯—“領家帯”の地質構造。地質雑, 82, (2), 99-111.
- 山口地学会 (1975): 山口県の地質図。
- 吉村豊文 (1969): 日本のマンガン鉱床補遺後編。九大理研報, [地質], 9, 特別号-2, 761-762.
- ・桃井 斉 (1961): ダンネモル石—特に山口県蔵目木産について。九大理研報, [地質], 5, (3), 99-110.