

山口県萩市高山斑れい岩中のフレッチャー鉱系 鉱物について：特に化学組成とラマン分光測定

北風 嵐*、小澤 信**、麻川明俊***、小松隆一***、伊藤嘉紀***

Fletcherite group minerals from the Kouyama gabbro, Hagi city, Yamaguchi Prefecture, Japan – Studies on their chemical compositions and Raman spectroscopy –

KITAKAZE Arashi, OZAWA Shin, ASAKAWA Harutoshi,
KOMATSU Ryuichi, ITOH Yoshinori

要旨

山口県高山斑れい岩から世界的にも産出の稀なフレッチャー鉱を日本で最初に発見したので報告する。この鉱物は EPMA で求めた化学組成ならびにラマン・スペクトルの測定結果から、この鉱物は二つの系列に分けられる事が見出された(本論文ではそれぞれ仮にフレッチャー鉱 A とフレッチャー鉱 B とする)。これらの鉱物は主に斑れい岩体の硫化鉱物に富む岩相にのみ認められ、造岩鉱物、含バナジウム磁鉄鉱、チタン鉄鉱の粒間を充填する黄銅鉱中に粒状結晶として産出する。両鉱物とも光学的性質がほとんど同じであり、また、EPMA の反射電子線像でも明瞭に区別は出来ない。

両鉱物の化学組成は EPMA を用いて求めた。フレッチャー鉱 A は $(\text{Cu,Fe})_{1-x}(\text{Ni,Co})_{2+x}\text{S}_4$ ($0 < x < 1$) と表される固溶体を形成しており、一般式として $(\text{Cu,Fe,Ni})(\text{Ni,Co})_2\text{S}_4$ が与えられる。一方、フレッチャー鉱 B も一般式として $(\text{Cu,Fe})_{2.0+x}(\text{Ni,Co})_{1.0+x}\text{S}_4$ ($0 < x < 0.5$) と表せられる固溶体を有し、理想式として $(\text{Cu,Fe})_2(\text{Ni,Co})\text{S}_4$ と表現できるが、この式では陽イオンと陰イオンとのチャージ・バランスが合致しない。

フレッチャー鉱 A とフレッチャー鉱 B のラマン測定では明瞭に異なるスペクトルが観察された。フレッチャー鉱 A のスペクトルはポリディマイトと同じ傾向のパターンが得られ、ポリディマイトと同じスピネル構造を持つと考えられる。フレッチャー鉱 B はフレッチャー鉱 A と同じ様なパターンを示す領域は認められるが 469 cm^{-1} に強いピークが観察され、フレッチャー鉱 A とはこの点が大きく異なる。このピークは同時に測定した銅藍にも現れ、この鉱物がスピネル構造とは異なり、銅藍の構造に見られるような硫黄三配位の Cu もしくは S-S 結合を持っている可能性がある。もし、このような結合があればチャージ・バランスがとれると推定される。

フレッチャー鉱 A および B は黄銅鉱(時に斑銅鉱)と共生し、これらを含む岩石中にはジーゲン鉱、カロール鉱、ビオラ鉱や Ni-rich 幌満鉱などの含 Co-Ni 鉱物も産出する。これらの硫化鉱物はその産状から斑れい岩マグマの結晶分化作用の最末期に晶出したものと考えられる。

キーワード : フレッチャー鉱 A、Fe-rich フレッチャー鉱 B、Cu-rich フレッチャー鉱 B、ラマン分光、高山斑れい岩

Keywords : Fletcherite A, Fe-rich fletcherite B, Cu-rich fletcherite B, Raman spectrum, Kouyama gabbro

*山口大学工学部学術展示資料館

**東北大学大学院理学研究科

***山口大学大学院創成科学研究科

目次

1. はじめに
 - 1.1 調査地域の概要
 - 1.2 フレッチャー鈳について
2. フレッチャー鈳の産状と光学的性質
 - 2.1 産状
 - 2.2 光学的性質
3. 化学組成とラマン分光測定結果
 - 3.1 EPMAでの観察
 - 3.2 EPMAによる分析結果
 - 3.3 ラマン分光測定
4. 考察とまとめ
 - 4.1 フレッチャー鈳系鈳物の化学組成について
 - 4.2 ラマン分光測定結果の考察
 - 4.3 フレッチャー鈳 A と B について
 - 4.4 フレッチャー鈳の生成環境について

1. はじめに

1.1. 調査地域の概要

山口県萩市須佐地域の高山(こうやま)斑れい岩体の高山山頂(532.7 m)付近では方位磁石がほとんど役に立たないほど岩石磁気が強く、「須佐高山の磁石」として国の天然記念物に指定されている。この岩体は第三紀前期中新世末から中期中新世末の海生層の須佐層群に貫入し、接触変成作用を与えている(15 Ma)。その貫入後に斑れい岩の結晶分化作用が生じ、多様な岩相を形成し、14 Ma には終息したものと考えられている[Imaoka and Itaya, 2004; 西村ら、2012]。この斑れい岩体を中心とする地質図を Fig. 1 に示している。この岩体は主に斜長石、斜方輝石、単斜輝石、角閃石、不透明鈳物(磁鉄鈳やチタン鉄鈳)と少量の石英、アルカリ長石、黒雲母、燐灰石から構成され、それらの量比により、石英閃緑岩、閃緑岩、斜長石斑れい岩、両輝石斑れい岩、かんらん石斑れい岩などの種々の岩相が見られ、しばしば上記の岩石が層状構造を呈する複合岩体である。

上記の種々の岩相中の主要な構成鈳物のうち斜長石、単斜輝石、斜方輝石、角閃石などについては[富田・山口、1970; Yamaguchi *et. al.* 1975; 山口・富田 1979、1980; 田野崎・三浦、1984]などの報告があり、詳細に研究されてきている。また、不透明鈳物(磁鉄鈳、チタン鉄鈳)については[山口、1987; 北風・小松、2014a, 2015a, 2016b]などの報告がある。

しかしながら、この岩体中の硫化鈳物についてはほとんど研究されてきていなく、わずかに[北

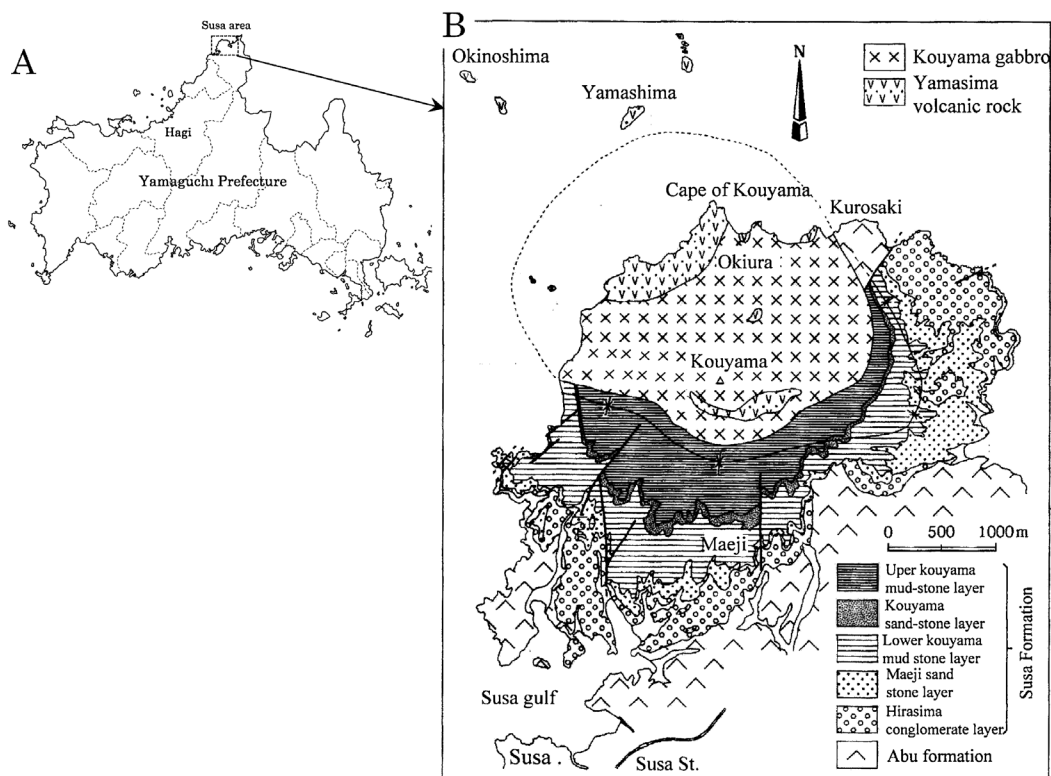


Fig 1 Geological map around Koyama gabbroic body, Susa area, Hagi city, Yamaguchi Prefecture, Japan (modified after Imaoka and Itaya 2004; Nishimura et al. 2012).

風・小松 2014b、2015b]の簡単な報告があるが、いずれもその詳細はまだ公表されていない。最近、[北風・小松 2016a]が Ni に富む幌満鉱を、[北風ら 2016]が斑銅鉱と黄銅鉱の産状および化学組成などを明らかにしている。

今回、高山斑れい岩中の黄銅鉱や斑銅鉱に富む岩相中に黄銅鉱に包有されて産出する日本新産フレッチャー鉱系鉱物を見出したので、その産状や化学組成などについて報告する。

1.2 フレッチャー鉱について

フレッチャー鉱は[Craig and Carpenter 1977]により発見された鉱物であり、カロール鉱とともにリンネ鉱(CoCo_2S_4)族鉱物(M_3S_4 組成のスピネル属硫化鉱物)の一つである。カロール鉱は $\text{Co} > \text{Ni}$ で $\text{Cu}(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{S}_4$ の化学式で表されるのに対し、 $\text{Ni} > \text{Co}$ の鉱物がフレッチャー鉱： $\text{Cu}(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{S}_4$ とされている。しかしながら、両者の間に連続固溶体を形成している現象は認められておらず、カロール鉱は Cu に富むジューゲン鉱(CoNi_2S_4)と固溶体を成していると推定されている[Wagner and Cook, 1999]。また、カロール鉱の結晶構造はすでに明らかにされており、硫化鉱物のスピ

ネル構造を有するとされている[De Jong and Hooh 1928; Riedel and Horvath 1973, Williamson and Grimes 1974; Biajini and Pasero 2014]。

一方、フレッチャー鈳は稀産でかつ微小鈳物であることや、合成物が得られていない事などから、未だその結晶構造は明らかにない。そのため、フレッチャー鈳は鈳物化学的に未解決の問題の多い鈳物である。

本研究で発見したフレッチャー鈳系鈳物はその化学組成から主に二種の鈳物に分類される。一つは元記載の[Craig and Carpenter 1977]のフレッチャー鈳の組成に近いもので、他のものは[Oswald 1985]がフレッチャー鈳として記載した組成に近いものである。前者が $(\text{Cu}+\text{Fe}) < (\text{Ni}+\text{Co})$ であるのに対して、後者は逆に $(\text{Cu}+\text{Fe}) > (\text{Ni}+\text{Co})$ と組成的には若干異なっている。

本研究では便宜的に前者をフレッチャー鈳 A、後者をフレッチャー鈳 B と仮称した。このフレッチャー鈳 B は $\text{Cu} > \text{Fe}$ の組成のものと、 $\text{Cu} < \text{Fe}$ のものとに分類されるが、ここでは両者ともフレッチャー鈳 B としている。

カロール鈳は我が国では黒鈳鈳床や層状含銅硫化鉄鈳鈳床などからの産出が報告されているが[Ito *et al.*, 1973; Tatsumi *et al.*, 1975; 浦島ら、1976; 山岡ら、1983]、フレッチャー鈳の産出は世界的にも稀であり、我が国での産出はまだ報告されていない。また、高山斑れい岩中の黄銅鈳に随伴してカロール鈳が認められるが、フレッチャー鈳(A または B)とは共生しておらず、両者の関係は未解明のままである。

2. フレッチャー鈳の産状と光学的性質

2.1 産状

上記岩石中、黄銅鈳や斑銅鈳に富む岩相は高山山頂付近ではほとんど認められないが、岩体北側の海岸(沖浦部落北方の海岸および黒崎海岸)(Fig. 1)に露出する岩石中に十数層認められ、黄銅鈳や斑銅鈳は肉眼的にも判別できる大きさである。それらの内、フレッチャー鈳 A や B を含む斑れい岩相は数層にのみ限定され、その厚みは 10~20 cm、幅 1.5 m 程度である。また、黄銅鈳に富み、フレッチャー鈳 B、カロール鈳、ピオラ鈳、ジーゲン鈳などを産する岩相も数層(厚み 20 cm 程度、幅 2 m 程度)認められる(詳細な採取ポイントについては産地保護のため省略する)。

通常、これらの硫化鈳物を含む岩石は Fig. 2 に示すように優白色の岩相と有黒色の岩相がなす層状構造が発達し、比較的有黒色を呈する岩相にのみ上記硫化鈳物は認められる。

フレッチャー鈳 A および B を含む岩石の研磨薄片は Fig. 3 のように、不透明鈳物のモード分析値は 7.3% 程度で、不透明鈳物の多くは含バナジウム磁鉄鈳[北風・小松 2014a、2015a]やチタン鉄鈳[北風、小松 2016b]であるが、不透明鈳物の約 20% 程度(全体のモード分析値で約 1.5%)は黄銅鈳や斑銅鈳などの銅硫化鈳物である。

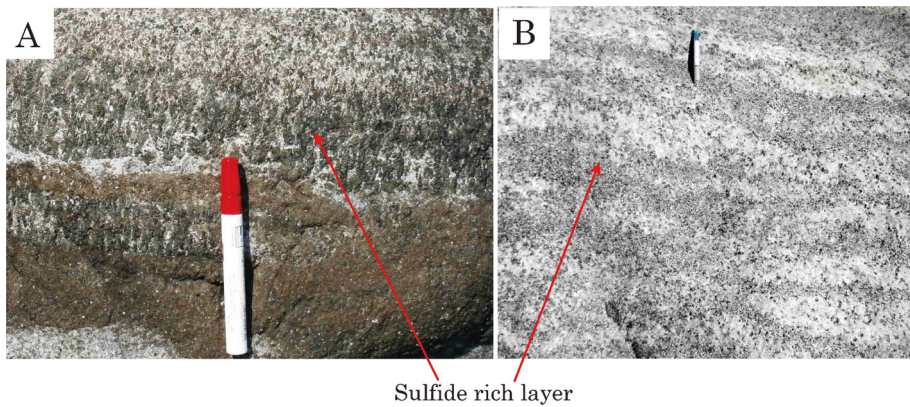


Fig 2 Sulfide rich layer found in Kouyama gabbroic rocks.
 A : Two pyroxene gabbro with layer structures.
 B : Layer between quartz diorite and diorite

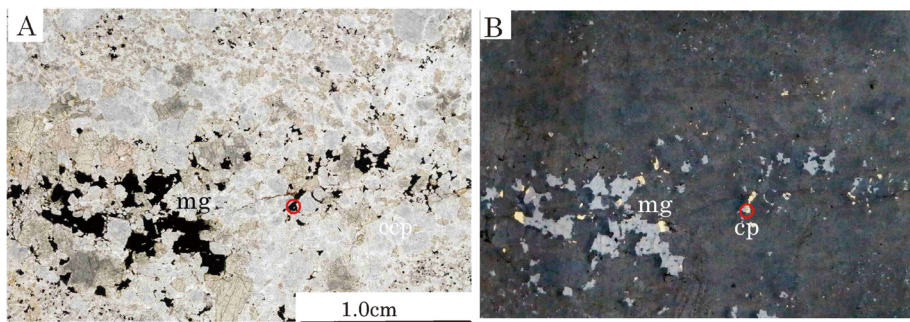


Fig 3 Photographs of rock sample including fletcherite.
 A : Polished thin section of Kouyama gabbro including copper bearing sulfide minerals (transmitted light).
 B : Same as reflected light

2.2 光学的性質

反射顕微鏡下で黄銅鉱および斑銅鉱は 0.1~2 mm 程度の肉眼的な大きさで、両輝石、斜長石などの珪酸塩鉱物、磁鉄鉱およびチタン鉄鉱の粒間を充填し、不定形を呈して産する。普通、黄銅鉱は集片双晶を呈し、斑銅鉱は非常に微細な黄銅鉱葉片を含み、時に強い異方性や集片双晶を示している[北風ら、2016]。

フレッチャー鉱 A と B が複雑に組み合う粒子の反射顕微鏡写真は Fig. 4 に示すようであり、普通粒状を呈して黄銅鉱と造岩鉱物の境界部付近の黄銅鉱中に包有されて産するが、時には斑銅鉱とも共生する。斑銅鉱は二次的に銅藍により交代され、その境界部には方輝銅鉱も認められる。

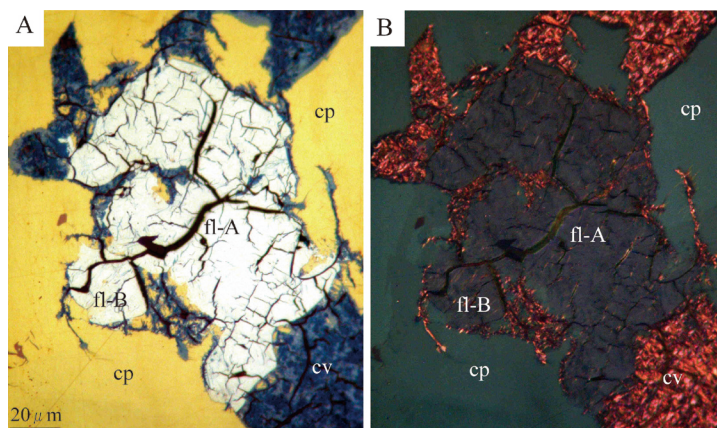


Fig 4 Photomicrographs of fletcherite under reflected light.
A : Fletcherite A (fl-A) and fletcherite B (fl-B) included chalcopyrite (cp) and bornite (bn) which is replaced by covellite (cv) under open nicol.
B : Under crossed nicols. Fletcherite A and B show weak preochroism and chalcopyrite shows polysynthetic twin.

フレッチャー鈳 A および B 両者は鏡下で、黄銅鈳に比し、わずかにクリーム色を帯びた白色を呈し、かつ均質で明るく、黄銅鈳とは容易に区別できるが、フレッチャー鈳 A および B 両者の識別は殆ど困難である。十字ニコル下でも両者は弱い異方性を呈するが、フレッチャー鈳 B の方が若干強い。両者とも内部に不規則な割れ目が認められ、二次的に方輝銅鈳や銅藍により交代されている。

また、斑銅鈳を随伴しない黄銅鈳中には粒状を呈するフレッチャー鈳 B、Ni に富む幌満鈳、カロール鈳、ジーゲン鈳、ピオラ鈳などが認められる[北風、小松 2016a]。

時には黄銅鈳と造岩鈳物の粒界近くにピオラ鈳と共生するフレッチャー鈳 B が認められる。フレッチャー鈳 B は共存するピオラ鈳に比し、明るいクリーム色を呈し、両者の識別は比較的容易である (Fig. 5 A, C)。フレッチャー鈳 B の研磨面は滑らかであるが、ピオラ鈳は比較的暗く不規則な斑点が残る。1:1 HNO₃ 溶液でエッチングするとピオラ鈳は褐色に変化するが、フレッチャー鈳 B や黄銅鈳はほとんど変化しなく、フレッチャー鈳 B とピオラ鈳の識別は容易である (Fig. 5D)。

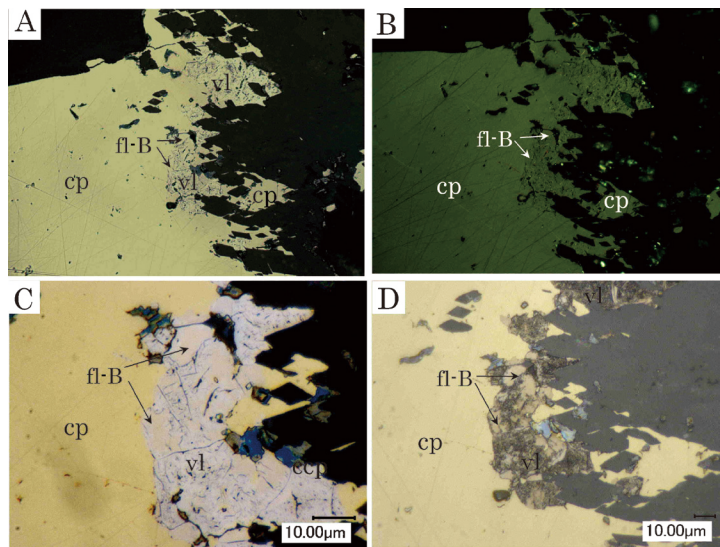


Fig 5 Photomicrographs of fletcherite and chalcopyrite under reflected light.

A, C : Fletcherite B (fl-B) associating with chalcopyrite (cp).

B : Same as A under crossed nicols.

D : Fletcherite B, chalcopyrite and violarite (vl) etched by 1 : 1 HNO_3 solution. Violarite changes its color to black, but fletcherite B has no change.

3. 化学組成とラマン分光測定結果

3.1 EPMA での観察

黄銅鉱に含有され粒状を呈するフレッチャー鉱 A とフレッチャー鉱 B が密雑に組み合わせる部分 (Fig. 4) の反射電子線 (BSE) 像は Fig. 6A のようで、フレッチャー鉱 A およびフレッチャー鉱 B の両者と黄銅鉱との区別は難しいが、黄銅鉱が均一な明るさであるのに対して、フレッチャー鉱 A および B とも BSE 像では僅かに濃淡が見られ、若干組成差があると予想される (Fig. 6A)。両者は密雑に組み、さらに微細な組織のため両者の境界は不鮮明であるが、若干暗い部分と明るい部分とに区別出来る。分析結果から前者はフレッチャー鉱 A で、後者はフレッチャー鉱 B であった。

黄銅鉱やピオラ鉱と組み合わせるものは Fig. 6B に示すようで、フレッチャー鉱 B は比較的均質であり、ピオラ鉱はフレッチャー鉱 B に比し暗い事で両者の識別が容易であるが、黄銅鉱との識別は比較的難しいが、黄銅鉱の方が若干明るい。

Fig. 6A で示した領域の Cu、Ni、Fe および Co 元素のマッピング像を Fig. 7 に示している。Fig. 6A の中央部付近で暗く見えた部分では Cu に乏しく Ni に富んでいる (フレッチャー鉱 A)。逆に明るい部分では Cu が前者に比し若干多い (フレッチャー鉱 B)。Fe および Co は粒全体 (フレッ

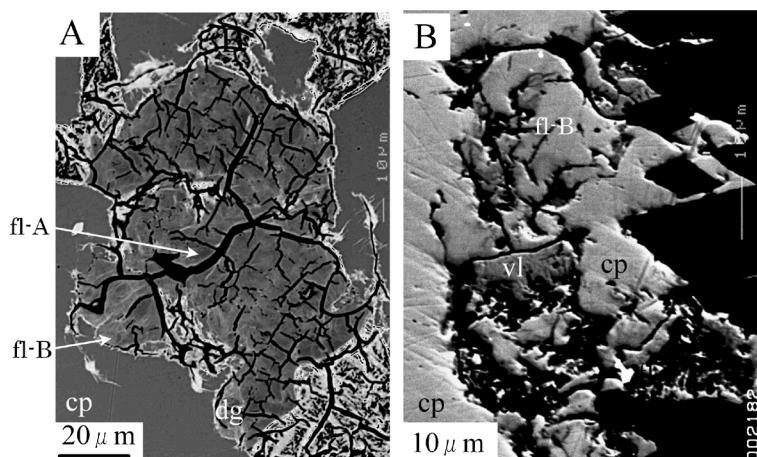


Fig 6 Back scattered electron images for fletcherite A and B included in chalcopyrite.

A : Minute association of fletcherite A (fl-A) and fletcherite B (fl-B) developed many micro-cracks.

B : Fletcherite B (fl-b) associating with chalcopyrite (cp) and replaced by violarite (vl).

bn : bornite, dg : digenite, cv : covellite

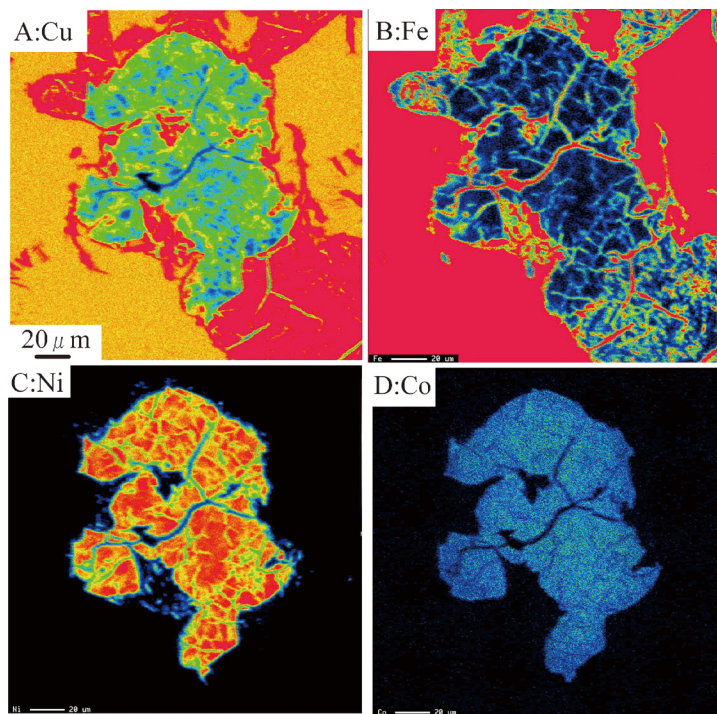


Fig 7 EPMA mapping for fletcherite A and B of same grain shown Figs. 4 and 6A.

A : Cu, B : Fe, C : Ni, D : Co

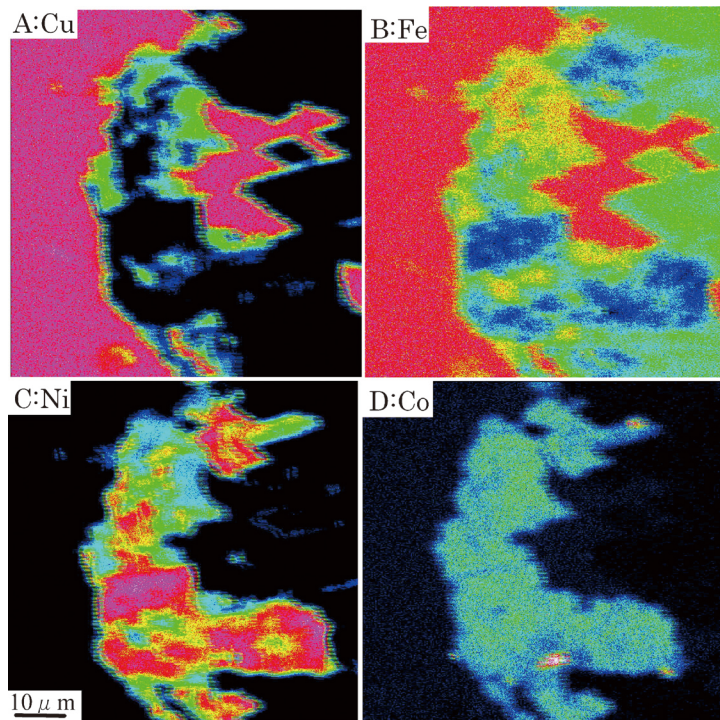


Fig 8 EPMA mapping for fletcherite B associating with chalcopyrite as same area shown in Figs. 5 and 6B.
A : Cu, B : Fe, C : Ni, D : Co.

チャー鉱 A および B) ではほぼ同じ程度である。両者とも Cu および Ni 量に関しては不均質であり、その変化が BSE 像の濃淡を反映している。

また、Fig. 6B の領域の Cu, Ni, Fe および Co 元素のマッピング像を Fig. 8 に示している。フレッチャー鉱 B の部分では特に Cu と Ni が顕著であり、その量は場所によって若干変化しているが、Ni, Co はほぼ一様に含まれている。一方、ピオラ鉱は Cu が乏しく、Ni に富む。Co 量は全体的に見てほぼ同程度の含有量である(この測定は東北大学に設置の日本電子製 EPMA JEOL JXA-8800 M を用いて行った)。

3.2 EPMA による分析結果

フレッチャー鉱 A、フレッチャー鉱 B の EPMA 分析は主にキーエンス製 VE-9800 走査型電子顕微鏡に EDAX 製 GENESIS spectrum システムを取り付けた EDX を用い、測定は 20 kV で行った。装置で求めた値(ZAF 補正された値)を合成 CuCo_2S_4 、 Ni_3S_4 、 CuFeS_2 、 FeS_2 、 NiS 、 CoS などの標準物質から求めた補正曲線で補正し、最終的な分析値を得た。クロスチェックのため前述の東北大学に設置の EPMA でも同一ポイントの分析を行った。両測定の結果はほぼ一致した分析値が得られたので、ここでは主として EDX で得られた値を示した。

Table 1. Selected compositional data for fletcherite A from the Kouyama gabbro by EPMA.

	Weight %					Atomic ratio ($\Sigma=7$)					
	Cu	Ni	Co	Fe	S	Total	Cu	Ni	Co	Fe	S
1	2.08	40.52	2.73	12.19	42.11	99.63	0.100	2.100	0.141	0.664	3.996
2	4.94	33.49	2.88	16.41	42.15	99.87	0.236	1.732	0.148	0.892	3.991
3	13.10	36.40	6.80	1.30	41.90	99.50	0.635	1.911	0.356	0.072	4.027
4	13.40	36.40	6.10	1.70	41.60	99.20	0.652	1.918	0.320	0.094	4.015
5	14.66	36.71	0.64	6.87	42.12	101.00	0.701	1.900	0.033	0.374	3.992
6	16.21	36.08	0.29	5.03	41.39	99.00	0.792	1.907	0.015	0.280	4.006
7	16.30	34.50	5.40	1.20	41.50	98.90	0.797	1.827	0.285	0.067	4.024
8	16.80	35.00	6.10	1.30	42.00	101.20	0.806	1.817	0.315	0.071	3.991
9	17.80	33.90	6.10	0.90	41.40	100.10	0.864	1.782	0.319	0.050	3.985
10	18.20	32.00	6.30	1.70	41.90	100.10	0.881	1.677	0.329	0.094	4.020
11	18.70	32.80	5.80	1.10	41.70	100.10	0.907	1.722	0.303	0.061	4.008
12	19.28	30.49	6.10	2.12	41.58	99.57	0.939	1.608	0.320	0.118	4.015
13	19.80	31.70	5.70	1.00	41.80	100.00	0.961	1.665	0.298	0.055	4.020
14	20.00	33.40	4.20	1.20	41.40	100.20	0.972	1.756	0.220	0.066	3.986
15	20.20	34.90	4.30	1.40	41.10	101.90	0.971	1.815	0.223	0.077	3.914
16	20.30	35.00	3.90	1.40	41.40	102.00	0.973	1.816	0.202	0.076	3.933
17	20.50	33.10	4.00	1.20	42.00	100.80	0.988	1.727	0.208	0.066	4.012
18	20.60	29.60	7.30	1.10	41.40	100.00	1.003	1.559	0.383	0.061	3.994
19	20.90	31.70	5.20	1.10	42.10	101.00	1.005	1.651	0.270	0.060	4.014
20	21.10	32.80	3.30	1.50	41.20	99.90	1.029	1.732	0.174	0.083	3.982

高山産フレッチャー鈷 A、フレッチャー鈷 B の EPMA 分析値の代表的な値はそれぞれ Tables 1、2 の様で、Cu、Ni、Co、Fe および S 以外の元素は検出限界以下であった。表には総原子数を 7.00 とした各元素の原子比を示しているが、(Cu+Fe+Co+Ni) : S 比はほぼ 3 : 4 でリンネ鈷族鈷物の金属元素 : 硫黄の比とよく一致している。

高山産フレッチャー鈷、フレッチャー鈷 B の分析値の Cu, Fe, Co vs Ni (apfu) の関係は Fig. 9 のようである。フレッチャー鈷 A, B とも全体的に見て Cu 値は Ni 値の増加に伴い減少する傾向が認められる (Fig. 9A)。フレッチャー鈷 A では Ni 値は 1.5 以上であるが、Ni 値にほぼ反比例して Cu 値は小さくなる傾向がある。フレッチャー鈷 B では Cu 値が大きいものと小さいものと二種類のグループに分かれているが、両者とも Cu 値は Ni 値の増加にほぼ反比例して小さくなる傾向が認められる。

Fe vs Ni 値の関係を Fig. 9B に示している。Fe 値と Ni 値との相関はほとんど認められないが、フレッチャー鈷 B は Fe 値の大きいものと小さい物とに区分される。Fe 値の大きいものは Ni 値の増加により減少する傾向が認められるが、その変化量は小さい。Fe 値の小さいものやフレッチャー鈷 A は Ni 量の変化とは関係無くほぼ一定の値である。また、Co vs Ni 値の関係は Fig. 7C のようであり、Co 値はフレッチャー鈷 A および B 両者ともほぼ一定の値である。

Fe vs Cu の関係を Fig. 10 に示している。図には原記載のフレッチャー鈷 [Craig and Carpenter 1977] と [Ostwald 1985] がフレッチャー鈷 (本論文ではフレッチャー鈷 B) としたデータを比較のために示した。フレッチャー鈷 A の Fe 値は Cu 値の変化に対してほぼ一定の値であり変化しない。

Table 2. Selected compositional data for Cu-rich fletcherite B and Fe-rich one from the Kouyama gabbro by EPMA.

	Weight %						Atomic ratio ($\Sigma=7$)				
	Cu	Ni	Co	Fe	S	Total	Cu	Ni	Co	Fe	S
Fletcherite-B Cu-rich											
1	20.80	18.10	3.80	15.90	41.50	100.10	1.005	0.947	0.198	0.874	3.975
2	20.80	24.70	3.40	8.00	41.30	98.20	1.024	1.316	0.181	0.448	4.031
3	24.00	21.70	5.60	8.40	41.30	101.00	1.159	1.134	0.292	0.462	3.953
4	28.48	20.65	8.47	1.58	41.81	100.99	1.378	1.082	0.442	0.087	4.011
5	28.90	22.80	5.50	2.60	41.20	101.00	1.404	1.199	0.288	0.144	3.966
6	29.46	18.81	8.72	2.00	41.25	100.24	1.440	0.995	0.459	0.111	3.995
7	29.84	18.23	9.30	1.50	41.12	99.99	1.463	0.967	0.492	0.084	3.995
8	30.06	21.24	4.82	3.75	40.31	100.18	1.478	1.130	0.255	0.210	3.927
9	30.43	17.48	9.84	1.80	41.45	101.00	1.478	0.919	0.515	0.099	3.989
10	31.04	20.45	4.39	4.09	42.02	101.99	1.490	1.062	0.227	0.223	3.997
11	31.80	20.40	6.16	1.27	41.04	100.67	1.553	1.079	0.324	0.071	3.973
12	32.05	19.86	6.31	0.94	40.84	100.00	1.576	1.057	0.335	0.053	3.980
13	33.60	13.22	4.86	6.30	41.03	99.01	1.661	0.707	0.259	0.354	4.019
14	33.94	19.68	4.44	1.44	40.51	100.01	1.674	1.050	0.236	0.081	3.959
15	34.36	18.44	0.53	5.83	41.85	101.01	1.665	0.967	0.028	0.321	4.019
16	35.15	17.93	5.52	0.98	41.42	101.00	1.712	0.945	0.290	0.054	3.998
17	36.73	13.57	7.23	1.31	41.61	100.45	1.796	0.718	0.381	0.073	4.032
18	37.41	13.58	6.16	1.33	40.52	99.00	1.863	0.732	0.331	0.075	3.999
19	40.37	12.51	5.90	0.74	41.07	100.59	1.983	0.665	0.313	0.041	3.998
Fletcherite B Fe-rich											
1	6.29	25.57	2.75	23.09	42.73	100.43	0.298	1.310	0.140	1.244	4.008
2	7.42	25.33	2.73	22.54	42.58	100.60	0.351	1.298	0.139	1.215	3.996
3	8.56	22.91	2.33	24.55	42.85	101.20	0.403	1.167	0.118	1.315	3.997
4	9.10	27.44	2.37	19.61	42.80	101.32	0.429	1.400	0.120	1.052	3.999
5	9.78	23.34	2.77	22.20	42.43	100.52	0.465	1.200	0.142	1.200	3.994
6	10.04	24.61	2.82	20.27	42.20	99.94	0.480	1.273	0.145	1.103	3.998
7	11.20	21.85	3.02	21.83	42.60	100.50	0.532	1.123	0.155	1.180	4.010
8	12.19	21.98	2.32	21.35	42.19	100.03	0.583	1.138	0.120	1.162	3.998
9	12.59	16.56	2.77	26.50	42.46	100.88	0.596	0.849	0.141	1.428	3.985
10	13.48	23.48	2.79	18.87	42.18	100.80	0.642	1.210	0.143	1.023	3.982
11	14.09	14.76	3.07	26.11	42.25	100.28	0.672	0.762	0.158	1.416	3.992
12	14.22	17.83	2.86	23.04	42.15	100.10	0.680	0.923	0.148	1.254	3.995
13	14.67	17.00	2.94	24.03	42.55	101.19	0.694	0.871	0.150	1.294	3.991
14	15.25	17.90	2.97	21.81	42.12	100.05	0.731	0.928	0.153	1.189	3.999
15	15.61	22.18	2.78	17.13	41.92	99.62	0.753	1.157	0.145	0.940	4.006
16	16.38	17.51	2.53	22.01	42.40	100.83	0.779	0.902	0.130	1.191	3.998
17	16.71	15.01	2.04	23.82	42.10	99.68	0.803	0.781	0.106	1.302	4.009
18	17.08	14.92	2.87	23.30	42.21	100.38	0.816	0.772	0.148	1.267	3.997
19	17.35	12.55	3.23	25.25	42.17	100.55	0.828	0.648	0.166	1.371	3.987
20	17.50	11.39	2.95	25.99	42.15	99.98	0.838	0.591	0.152	1.417	4.002
21	17.50	14.20	2.22	24.26	42.50	100.68	0.833	0.731	0.114	1.314	4.008
22	17.90	13.98	2.37	24.27	42.58	101.10	0.849	0.718	0.121	1.310	4.002
23	18.78	10.45	2.69	26.50	42.55	100.97	0.891	0.537	0.138	1.431	4.003
24	19.16	11.46	3.04	24.77	42.32	100.75	0.913	0.591	0.156	1.343	3.997
25	21.34	13.25	0.89	23.13	42.08	100.69	1.021	0.686	0.046	1.259	3.989
26	21.38	9.94	1.90	24.99	42.18	100.39	1.024	0.515	0.098	1.361	4.002

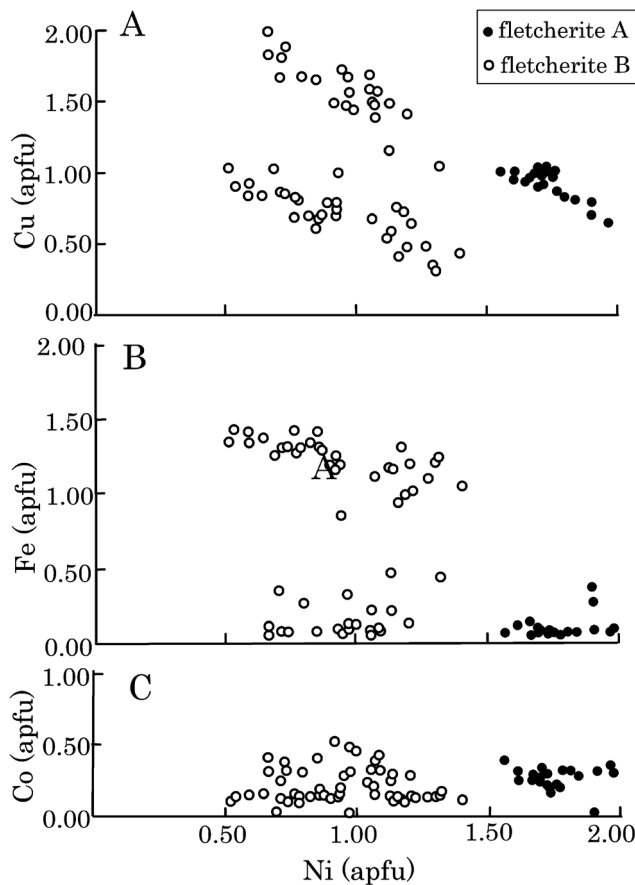


Fig 9 Compositional range of fletcherite A and B from the Kouyama. The proportions of Cu, Fe and Co as Me_3S_4 are plotted as a function of the proportion of Ni (apfu).

一方、フレッチャー鈷 B の Fe 値は Cu 値が大きくなると、逆に小さくなる反比例の関係が見られる。

上記したフレッチャー鈷 A および B の分析値を Ni-Co-Cu 三角図にプロットすれば Fig. 11 のように、フレッチャー鈷 A は Ni:Co 比に関係無く Cu 量は 33.3% 以下の値であり、Ni 頂点に向かうような傾向がみとめられる(図には [Druppel et al. 2006] の値も掲げている)。一方、フレッチャー鈷 B の Ni:Co 比は 10~15% とあまり変化しないが、Cu 量は大きく変化しており、一見無秩序の様に見られ、フレッチャー鈷 A と B とでは组成的に同じで両者は区別出来ない。

Fig. 10 で示したようにフレッチャー鈷 B の Cu 量と Fe 量はほぼ反比例の関係に有ることから Cu と Fe とは互いに置換関係が有るものと推察し、Ni:Co:(Cu+Fe) 比でこれらを頂点とする三角図に分析値をプロットした結果は Fig. 12 のようである。図から明らかなようにフレッチャー鈷

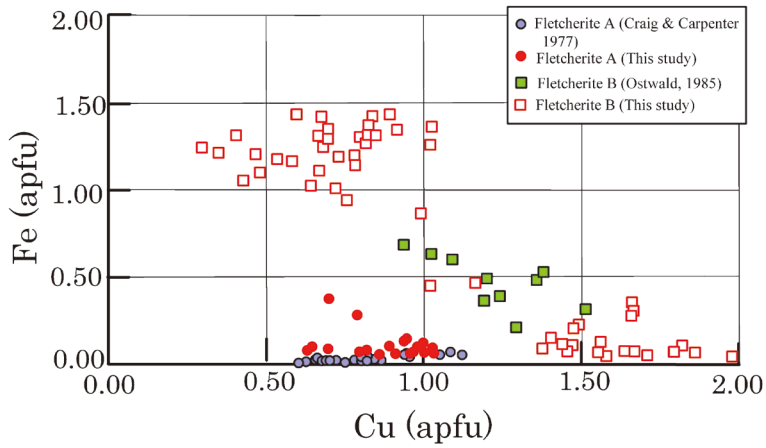


Fig 10 The proportion of Fe content is plotted as a function of Cu content for fletcherite A and B from Koyama comparison with fletcherite A from the Fletcher mine, Canada (Craig and Carpenter, 1977) and fletcherite B from the Kalgolie area, Western Australia (Oswald, 1985).

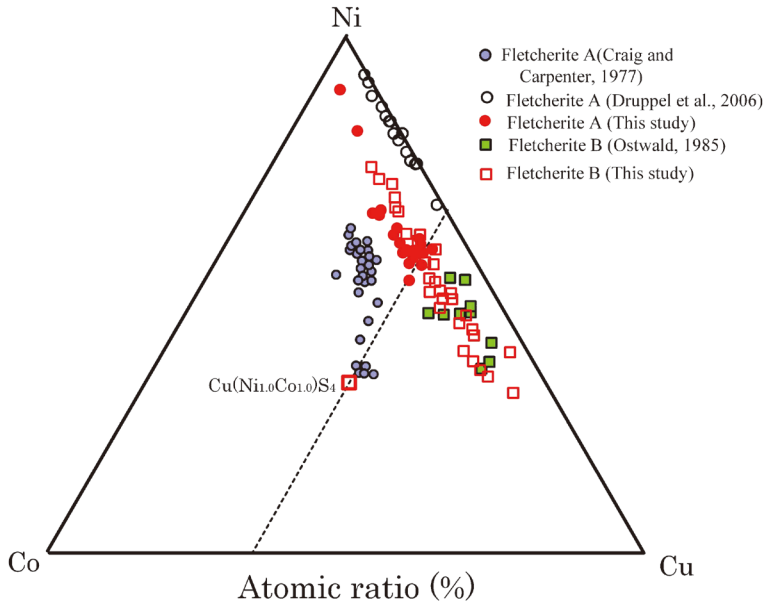


Fig 11 Compositional representation (as atomic ratio %) in the triangle diagram of Ni-Co-Cu for fletcherite A from the Koyama, Fletcher mine (Craig and Carpenter 1977), and Swartbooisdrif, Northwestern Namibia (Druppel et al. 2006) and fletcherite B from the Koyama and the Kalgolie area, Western Australia (Oswald, 1985).

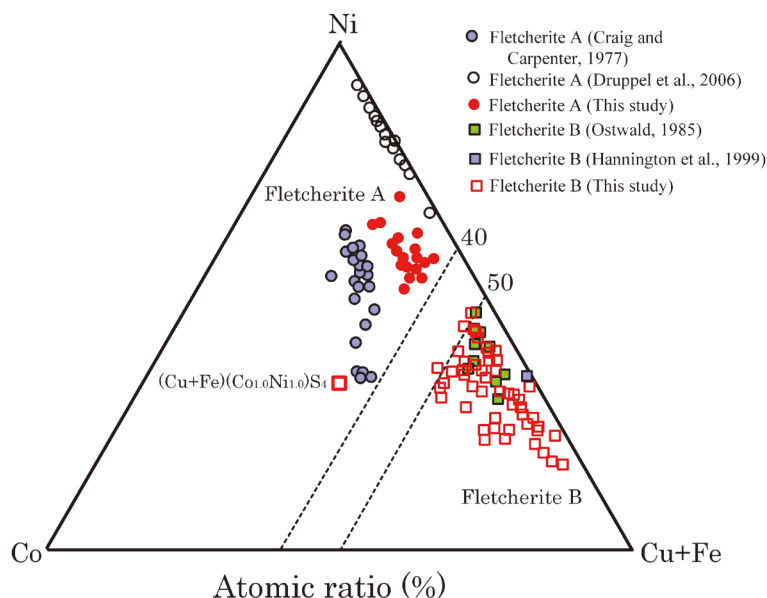


Fig 12 Compositional representation (as atomic ratio %) in the triangle diagram of Ni-Co- (Cu+Fe) for fletcherite A from the Kouyama, Fletcher mine (Craig and Carpenter 1977), and Swartbooisdrif, Northwestern Namibia (Druppel et al. 2006) and fletcherite B from the Kouyama, the Kalgolie area, Western Australia (Oswald, 1985) and Kidd Creek deposit, Canada (Hannington et al. 1999).

A は Ni:Co 比が変化するが、ほぼ 40% (Cu+Fe) 以下の領域に集中する。一方、フレッチャー鈷 B の (Cu+Fe) 値はほぼ 50% 以上の領域にプロットされ、両者間にはほぼ 10% の間隙が認められた。

3.3 ラマン分光測定

上記したようにフレッチャー鈷は大きく A と B に分類されるが、鈷物粒が微細であり、両者が複雑に組み合っているため XRD の測定は行えなかった。そこで微細な部分の構造の違いを見出すため顕微ラマン分光観察を行った。ラマン測定は主として東北大学に設置されている日本分光社製 (NRS-4100、励起波長 532.25 nm、出力 3-5 mW) を用いて行った。

Fig. 6A に示した BSE 像上にラマン分光を行った測定点を Fig. 13 に示している。測定点 A-1~A-16 はフレッチャー鈷 A、B および両者を含む測定点であり、A-18、A-19 は銅藍の、A-17 は斑銅鈷の、A-20 は黄銅鈷の測定点である。

A-1~A-5 のラマン・スペクトルを Fig. 14 に図示している。図から明らかなようにピークの相対強度は測定点により若干異なるがほぼ同じ様なスペクトルが得られた。また、ピーク位置にも殆ど変化は認められなかった (フレッチャー鈷 A に相当する部分)。

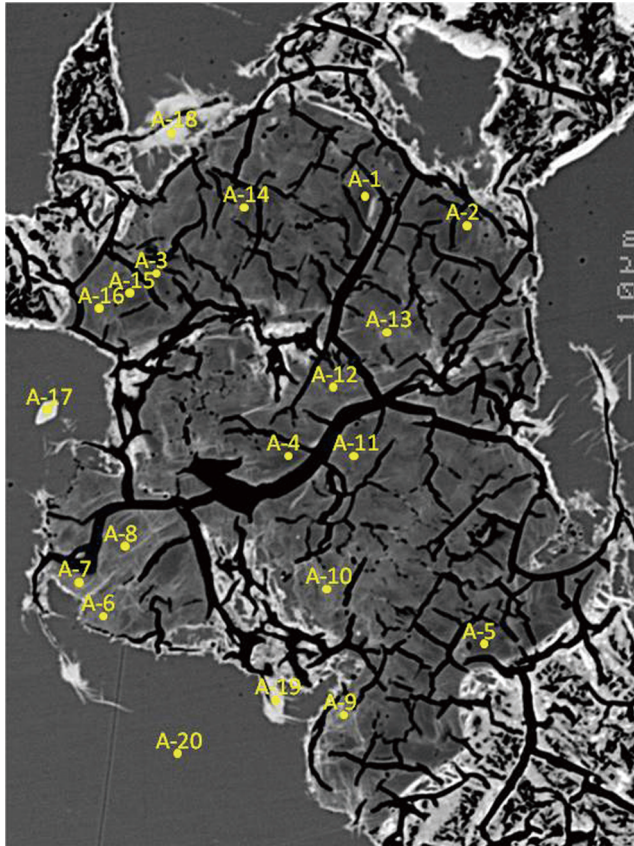


Fig 13 Measurement points for Raman spectrums plotted in BSE image as same as shown in Fig. 6A.
A-1 to A-16 for fletcherite A and B, A-17 for bornite, A-18 and 19 for covellite, A-20 for chalcopyrite.

また、A-8, A-10, A-12, A-16のスペクトルを Fig. 15 に示している。ピークの相対強度やピーク位置に若干の差は見られるがほぼ同じパターンが得られたが、上記 Fig. 14 とはかなり異なるパターンであった(フレッチャー鉱 B に相当する部分)。図示していない測定点は両者の混合物のパターンであった。

代表的なフレッチャー鉱 A(A-1)と B(A-16)のスペクトルの相違点を明確にするため両者を比較して Fig.16 に示した。もっとも異なる点はフレッチャー鉱 A では認められなかった 469 cm^{-1} のピークがフレッチャー鉱 B では最強ピークとして出現することである。 $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ のピーク位置や強度はほぼ同じ傾向にある。弱い 150 cm^{-1} 以下ではピーク位置や強度に差が認められた。

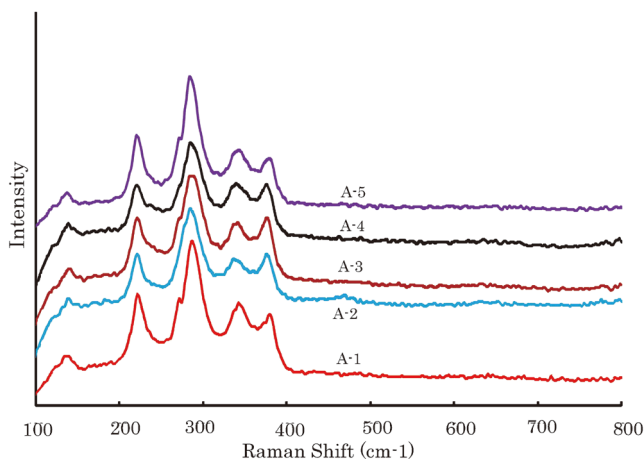


Fig 14 Raman spectrums for fletcherite A.
Measurement points are shown in Fig. 13.

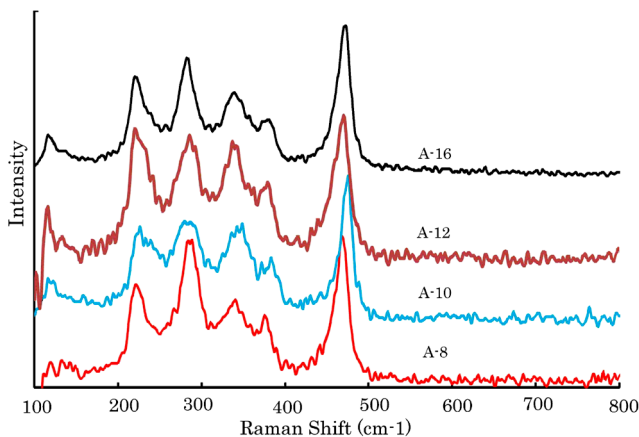


Fig 15 Raman spectrums for fletcherite B.
Measurement points are shown in Fig. 13.

4. 考察とまとめ

4.1 フレッチャー鈇系鈇物の化学組成について

Fig. 11 にフレッチャー鈇の Ni:Co:Cu 比(%)を現在まで報告された値と比較して示している。本研究で得られた高山産フレッチャー鈇や Kalgoolie 産 [Ostwald 1985] ものは原産地の Fletcher 産フレッチャー鈇 [Craig and Carpenter 1977] に比し、Ni や Cu に富む傾向にある。また、Swartbooisdrift 産 [Druppei et al. 2006] のものはほとんど Co を含まないフレッチャー鈇である。

Fig. 10 に図示しているようにフレッチャー鈇 B では Cu 量と Fe 量とはほぼ反比例の傾向が認められることから (Cu と Fe との置換)、Fig. 11 の底辺 Cu の代わりに (Cu+Fe) を底辺として分析

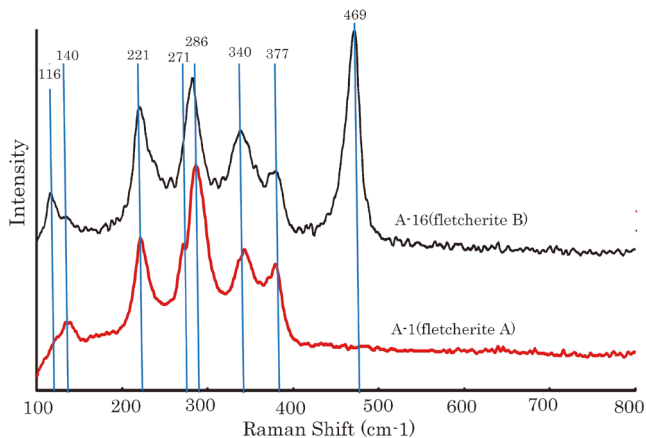


Fig 16 Comparison between Raman spectrums for fletcherite A and fletcherite B. Fletcherite B has a strong peak at 469 cm^{-1} but fletcherite A do not has this peak.

値を再プロットしてみた。その結果は Fig.12 のようで、フレッチャー鉱 A とフレッチャー鉱 B では Ni:Co 比は変化するものの、(Cu+Fe):(Ni+Co) 比も変化しており、両者ともかなり広い固溶体領域を持っている。また、フレッチャー鉱 A とフレッチャー鉱 B との間に (Cu+Fe):(Ni+Co) に 10% 程度の間隙が認められ、フレッチャー鉱 B としたものはフレッチャー鉱 A とは異なる鉱物であると考えられる。

天然のスピネル構造の硫化鉱物の分析値 [Craig and Vaughan 1979; Riley 1980; Wagner and Cook 1999; Cook and Ciobanu 2001; Ferenc and Rojkovic 2001; Guerin 2011] や相平衡実験 [Craig et al. 1979] からカロール鉱とフレッチャー鉱との間に固溶体を形成する証拠は見出されていない。むしろカロール鉱は Cu に富むゼーゲン鉱: $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ と固溶体を形成していると推定している [Wagner and Cook 1999]。本研究結果からは、フレッチャー鉱 A はポリディマイト: NiNi_2S_4 との固溶関係が推定される。

本研究で見出したカロール鉱は直接フレッチャー鉱 A あるいは B とは接していないが、同じハンドスペシメン中に両者が見出されており、またカロール鉱の組成は他産地のカロール鉱と同じ組成領域にあり、フレッチャー鉱 A や B の組成領域とは異なり、フレッチャー鉱 A や B との固溶関係は見出されなかった。

また、Fig.10 に掲げたようにフレッチャー鉱 B 中の Cu と Fe は置換関係が推定され、また Co 量も少ないことから (Ni,Co):Cu:Fe 比の変化を考察するため (Ni+Co):Cu:Fe 三角図上に組成をプロットして見た。結果は Fig.17 に示すようである。フレッチャー鉱 A と B との間に組成的間隙があると同時にフレッチャー鉱 A はほとんど Fe を含まず (Ni+Co)-Cu 線上に近い領域を有するが、フレッチャー鉱 B は Cu > Fe から Fe > Cu 間の広い領域にプロットされる。大きくみると Cu に富むものと Fe に富むものとに分類出来る。また、Hannington et al. (1999) や五十公野・中島 (2011)

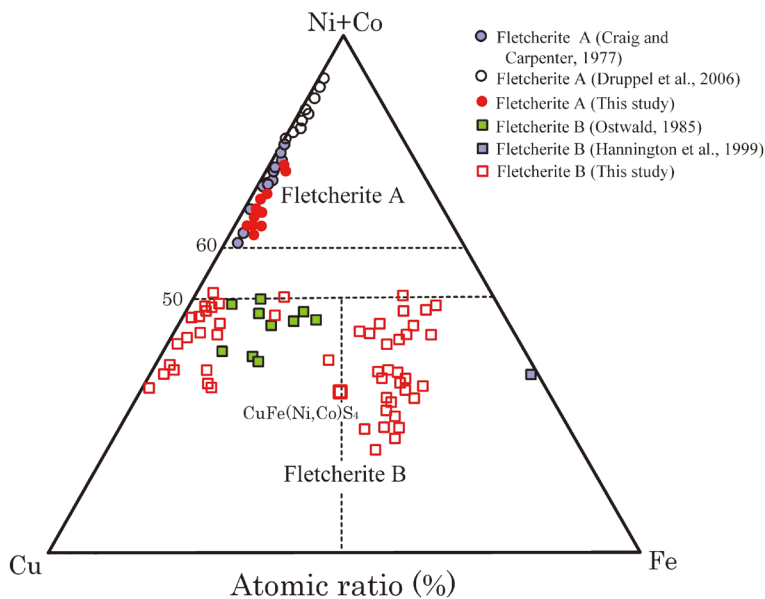


Fig 17 Compositional representation (as atomic ratio %) in the triangle diagram of (Ni+Co)-Cu-Fe for fletcherite A from the Kouyama, Fletcher mine (Craig and Carpenter 1977), and Swartbooisdrif, Northwestern Namibia (Druppel et al. 2006) and fletcherite B from the Kouyama, the Kalgolie area, Western Australia (Oswald, 1985) and Kidd Creek deposit, Canada (Hannington et al. 1999). Fletcherite B is separate to Cu-rich and Fe-rich minerals.

はほとんど Cu や Co を含まない Fe_2NiS_4 組成の鈷物を見出しており、また、高山産フレッチャー鈷 B の一部の組成は $\text{CuFe}(\text{Ni},\text{Co})\text{S}_4$ に近い値が得られていることから、両者は連続固溶体を形成しているものと考えられる。

4.2 ラマン分光測定の考察

フレッチャー鈷系鈷物の構造の違いを見出すためラマン分光測定を行った。代表的な測定結果を Fig.18 に示している。なおポリダイヤモンドのデータはラマンスペクトロ・データベース RRUFF ID R0500609, 532 nm から引用した。フレッチャー鈷 A とポリダイヤモンドは波数や強度の違いはあるが、類似したスペクトルが得られた。ポリダイヤモンドに Cu が固溶する事により波数が小さく、また相対強度も変化し、両者が固溶体を形成していると推定される。

一方、フレッチャー鈷 B は A と近いパターンを示す波数領域があるが、A とは異なり 469 cm^{-1} に強いピークが出現し明らかに異なる構造を有すると思われる。Cu に富むフレッチャー鈷 B は Fe に富むものとは少し違ったパターンであるが 469 cm^{-1} にブロードなピークが出現しており、フレッチャー鈷 B の Fe に富むものと Cu に富むものの両者は構造的には近いと推定される。

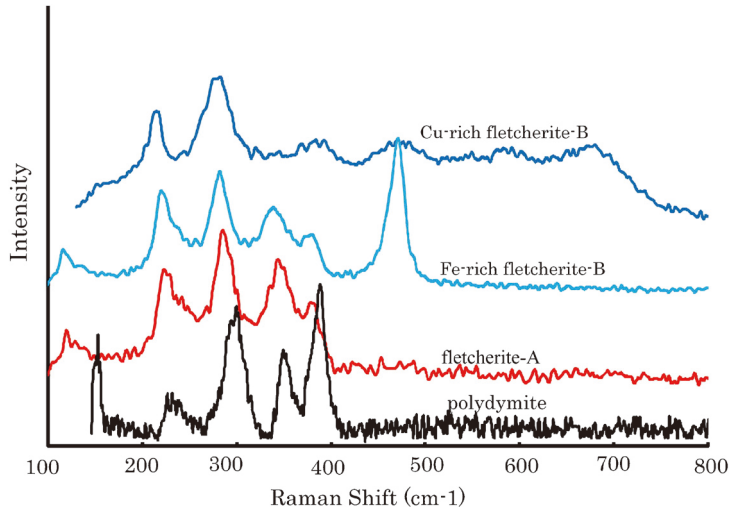


Fig 18 Comparison of Raman spectrums for polydymite, fletcherite A, Fe-rich fletcherite B and Cu-rich fletcherite B. Polydymite data from the database for Raman spectrum by RRUFF ID R0500609 (532 nm), fletcherite A and Fe-rich fletcherite B measured by JASCO NRS-4100 (532.25 nm), Cu-rich fletcherite B measured by JASCO NRS-2100 (467.9 nm).

4.3 フレッチャー鉱 A と B について

フレッチャー鉱の一般的な化学式はスピネル型構造の $\text{Cu}(\text{Ni},\text{Co})_2\text{S}_4$ で表されていたが、今回得られたデータと文献のデータを総合するとスピネル型構造を有すると思われるフレッチャー鉱 A と別タイプのフレッチャー鉱 B とに区分される。

また、上記したように Cu と Fe との置換が考えられるので、(Cu+Fe) と (Ni+Co) の関係を図示すれば Fig.19 のようである。フレッチャー鉱 A の理想式は $\text{Cu}(\text{Ni},\text{Co})_2\text{S}_4$ で現わされるが、ポリデイマイトとの固溶を考える $(\text{Cu},\text{Ni},\text{Fe})(\text{Ni},\text{Co})_2\text{S}_4$ と表現出来る。一方、フレッチャー鉱 B は A と比較して (Cu+Fe) が多く、(Ni+Co) が少ない。また、両者間に組成的間隙があり、(Cu+Fe) 値は 1.5 ~ 2.5 まで変化しており、一般式として $(\text{Cu},\text{Fe})_{2.0\pm x}(\text{Ni},\text{Co})_{1.0\pm x}\text{S}_4$ ($0 < x < 0.5$) が考えられる。

フレッチャー鉱 B の組成を仮に $\text{Cu}^{+2}\text{Ni}^{+3}\text{S}^{-2}$ 組成として考えると、メタルの価数は $+7$ であり、S は -8 であるためチャージ・バランスが取れず、スピネル構造とは異なる結晶構造であると推定される。この事はラマン・スペクトルの違いを反映しているものと考えられ、ラマン・スペクトルで現れる 469 cm^{-1} のピークは銅藍に特徴的なピークでもあり、銅藍の構造に見られる Cu に 3 配位する S あるいは S-S 結合が有るのかも知れない。もし、そのような結合があればチャージ・バランスも成り立つと推定される。上記のようにフレッチャー鉱 B はフレッチャー鉱 A とは明らかに異なる鉱物種と考えられ、フレッチャー鉱 B とした鉱物は新鉱物の可能性が高い。今後

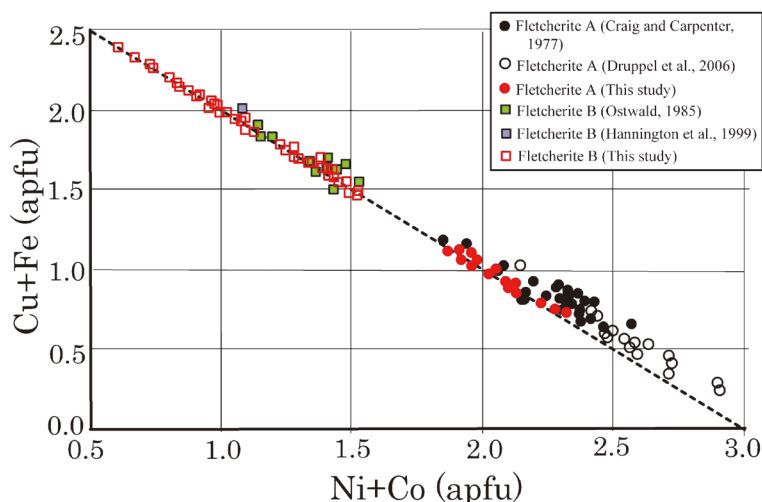


Fig 19 Compositional range of fletcherite A and B from the Kouyama. The proportions of Cu+Fe as Me_3S_4 are plotted as a function of the proportion of Ni+Co (apfu) comparison with fletcherite A from the Fletcher mine (Craig and Carpenter 1977), and Swartbooisdrif, North-western Namibia (Druppel et al. 2006) and fletcherite B from the Kouyama, the Kalgolie aria, Western Australia (Oswald, 1985) and Kidd Creak deposit, Canada (Hannington et al. 1999). Fletcherite A and B are separate compositional range. Fletcherite A has the range from 1.8 to 3.0 of Ni+Co (0.0 to 1.2 of Cu+Fe) (apfu), fletcherite B has range from 0.5 to 1.5 of Ni+Co (1.5 to 2.5 of Cu+Fe) (apfu).

の課題としてフレッチャー鈳 A やフレッチャー鈳 B とした鈳物の XRD や結晶構造解析を行い両者の違いを明らかにしていく必要がある。

4.4 フレッチャー鈳の生成環境について

カロール鈳は日本では2~3の鈳山からの産出が報告されているが、フレッチャー鈳の産出は世界的にも非常に珍しく数ヶ所でしか発見されているに過ぎなく、日本では最初に発見された鈳物である。

フレッチャー鈳 A や B と組み合う黄銅鈳には普遍的に双晶が認められ、しばしば斑銅鈳葉片を含むことなどから、高温で生成したものと推察される。また、斑銅鈳は微細な黄銅鈳葉片を多数含み、強い異方性を呈し、普遍的に双晶が認められる事などから、初生的には高温型斑銅鈳固溶体として、かなり高温(約 500℃程度)で粒状結晶として晶出したものと考えている(斑銅鈳には高温型、中間型、低温型が認められているが、その安定領域、組織の変化は未解決である)。その後の冷却過程で、双晶し、その後に黄銅鈳が離溶したものと推察されている(北風ほか

2016)。フレッチャー鉱の安定温度領域は不明ではあるが、上記の様な黄銅鉱や斑銅鉱と密接に共生することから、これらの鉱物とはほぼ同じ温度で生成したものと考えられる。

また、フレッチャー鉱 A、B には多くのクラックが認められるが、これと共生する黄銅鉱には全くクラックが認められないことから、フレッチャー鉱 A、B は晶出後、相転移し、体積が収縮した結果クラックが生じたものと考えられる。

これらの硫化鉱物と接する周囲の珪酸塩鉱物はほとんど変質していないことや、時には未変質黒雲母が銅硫化鉱物の周囲を囲んで産出することなどから、岩石生成後の熱水作用ではなく、斑れい岩体の結晶分化作用の最末期に斑れい岩マグマのキウムレイトとしてこれらの硫化鉱物が晶出したものと考えられる。このような観察結果より上記硫化鉱物は正岩奨鉱床の生成と同じような環境であったと推定される。

Viburnum および Kalgoorlie 産フレッチャー鉱 A あるいは B は堆積岩中鉱染状鉱石中に産するが、高山産のそれは正岩奨鉱床的産状であり、両者の生成環境が全く異なることから、本観察結果はフレッチャー鉱の生成を考える上で重要な情報であると考えられる。

多くの正岩奨鉱床では、含 Ni、Co 鉱物としてはペントランド鉱が一般的であるのに対し、高山斑れい岩ではフレッチャー鉱や他のリンネ鉱族が一般的であることから高山斑れい岩体では、正岩奨鉱床の生成に比し、硫黄分圧が高かったものと考えられる。

謝辞

斑れい岩の成因に関し藤巻宏和博士に、ラマン分光測定結果の解析に関して鈴木昭夫博士に有益なご意見を、また、匿名の査読者には貴重なご意見を頂いた。岩石の研磨薄片の作製には東北大学大山次男氏の協力を頂いた。記して皆様に謝意を表す。また、本研究に要した費用の一部は山口大学山口学研究センターのプロジェクトに寄った。関係者の皆様に感謝致します。

引用文献

- Biajioni, C. and Pasero
2014 The systematic of the spinel-type minerals: an overview. *Amer. Miner.*, **99**, 1254-1264
- Craig, J.R. and Carpenter, A.B.
1977 Fletcherite, $\text{Cu}(\text{Ni},\text{Co})_2\text{S}_4$, a new thiospinel from the Viburnum Trend (New Lead Belt), Missouri. *Econ. Geol.*, **72**, 480-486.
- Craig, J.T. and Vaughan, D.J.
1979 Cobalt-bearing sulfide assemblages from the Shinkolobre deposit, Katanga, Zaire. *Amer. Miner.*, **64**, 136-139.
- Craig, J.R., Vaughan, D.J., and Higgins, J.B.
1979 Phase relations in the Cu-Co-S system and mineral associations of the carrollite (CuCo_2S_4)-linnaeite (Co_3S_4) series. *Econ. Geol.*, **74**, 657-671.
- Cook, N.J. and Ciobanu, C.L.
2001 Paragenesis of Cu-Fe ores from Ocna de Fier-Dognecea (Romania), typing fluid plume mineralization in a proximal skarn setting. *Miner. Mag.*, **65**, 351-372.
- De Jong, W. and Hoog.
1928 Carroltit (Synchodimit). *Zeitschrift fur Kristallographie* **66**, 168-171.

- Druppel, K., Wagner, T. and Boyce, A.
2006 Evolution of sulfide mineralization in ferrocarbonate, Swartbooisdrif, Northwestern Namibia: constrains from mineral compositions and sulfur isotopes. *Can. Miner.*, **44**, 877-897.
- Ferenc, S., and Rojkovic, I.
2001 Copper mineralization in the Permian basalts of the Hronicum Unit, Slovakia. *GeoLines*, **13**, 22-27.
- Guerin, R.J.
2011 Petrography, mineralogy and trace element chemistry of Cu-Au-Mo mineralization from Central Diorite, Bodington, W.A. Doctoral Sciences of School of Earth and Environmental Sciences, University of Adelaide, Australia. pp.72.
- Hannington, M.D., Blefeker, A. and Kjarsgaard, I.
1999 Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek Deposit: Part II . The bornite zone. *Econ. Geol.*, Monograph **10**, 225-266.
- 五十公野裕也、中島和夫
2011 山形県米沢市関根蛇紋岩体に産するニッケル鈳物。日本地質学会・鈳物科学会合同学術講演要旨集、P23。
- Imaoka, T. and Itaya, T.
2004 K-Ar geochronology of a middle Miocene submarine volcano-plutonic complex in southwest Japan. *Geol. Mag.*, **141**, 1-13.
- Ito, S., Endo, T., Sato, T. and Shimazaki, Y.
1973 Carrollite from the Shirataki mine, Kochi Prefecture, Japan. *Miner. Jour.*, **7**, 282-288.
- 北風 嵐、小松隆一
2014a 山口県萩市高山斑れい岩中の鈳石鈳物の研究(Ⅰ)とくに含バナジウム磁鉄鈳について(要旨)。日本鈳物科学会、2014年会講演要旨集、212。
- 北風 嵐、小松隆一
2014b 山口県萩市高山斑れい岩中の鈳石鈳物の研究(Ⅱ)とくにフレッチャー鈳について(要旨)。日本鈳物科学会、2014年会講演要旨集、213。
- 北風 嵐、小松隆一
2015a 萩市高山斑れい岩中の含バナジウム磁鉄鈳について—とくにバナジウム資源としてのポテンシャル。資源地質、**65**、29-32。
- 北風 嵐、小松隆一
2015b 高山斑れい岩中の硫化鈳物(要旨)。山口地学会誌、**73**、11。
- 北風 嵐、小松隆一
2016a 山口県萩市高山斑れい岩からのNiに富む幌満鈳の新発見。鈳物科学、**45**、133-137。
- 北風 嵐、小松隆一
2016b 萩市高山斑れい岩中の磁鉄鈳とチタン鉄鈳の科学組成について。山口大学工学部研究報告。**66**、53-66。
- 北風 嵐、小松隆一、麻川明俊
2016 萩市高山斑れい岩中の黄銅鈳と斑銅鈳について。山口大学工学部研究報告。**67**、35-40。
- 西村祐二郎、今岡照喜、金折祐司、亀岡敦
2012 山口県地質図 第3版(15万分01)および同説明書。山口地学会、167p。
- Ostwald, J.
1985 Fletcherite and its genesis in the Kalgoorlie area, Western Australia. *N. Jb. Miner. Mh.*, **1985**, 35-44.
- Riedel, E. and Horvath, E.
1973 Kationen-anionen-abstande in kupfer- und chrom-thiospinellen. *Materials Research Bulletin*, **8**, 973-982
- Riley, J.F.
1980 Ferroan carrollites, cobaltian violarites, and other members of the linnaeite group: $(Co,Ni,Fe,Cu)_3S_4$. *Miner. Mag.*, **43**, 733-739.
- 田野崎隆雄、三浦保範
1984 山口県須佐高山ハンレイ岩体中の斜長石について(要旨)。日本地質学会学術大会講演要旨集、**91**、468。
- Tatsumi, T., Nakayama, F., Urabe, T. and Shimazaki, H.
1975 Carrollite from the Shimazaki mine, Ehime Prefecture, Japan. *Miner. Jour.*, **7**, 552-561.

富田克敏、山口佳昭

1970 高山はんれい岩中の輝石とその離溶現象(要旨)。日本地質学会 第 77 年学術講要旨、291。

浦島幸世、佐藤寿一、前田寛之

1976 釈迦内鉍床産 carrollite を含む鉍石。鉍物学会 1976 年年会講演要旨集、135。

Wagner, T. and Cook, N.J.

1999 Carrollite and related minerals of the linnaeite group: solid solution and nomenclature in the light of new data from the Siegerland District, Germany. *Can. Miner.*, **37**, 545-558.

Williamson, D.P. and Grimes, N.W.

1974 An X-ray diffraction investigation of sulfide spinels. *Jour. Phy. D: Applied Phys.*, **7**, 1-6.

山口佳昭

1987 高山カルクアルカリ貫入岩体の石英閃緑岩中の磁鉄鉍-チタン鉄鉍。鳥根大学地質学研究報告、**6**、171-173。

山口佳昭、富田克敏

1979 高山はんれい岩中の角閃石(演旨)。三鉍学会連合学術演会講演要旨集、96。

山口佳昭、富田克敏

1980 高山はんれい岩にみられるホルンブレンド-アクチノ閃石-カミングトン閃石の不混和と局所平衡(演旨)。日本地質学会第 87 年学術大会講演要旨、311。

Yamaguchi, Y., Tomita, K., Sawada, Y.

1975 Crystallization trend of zoned pyroxenes in quartz gabbro from the Koyama intrusive complex at Mt. Koyama, Yamaguchi Prefecture, Japan. *Memoirs of the Geological Society of Japan. Studies on Rock Forming Minerals in Japan* 1974. **11**, 69-82, Geological Society of Japan.

山岡一雄、根建心具、増測和芳、神原 洋

1983 秋田県北鹿地域黒鉍鉍床産 carrollite, meneghinite, bournonite について。岩石鉍物鉍床学会誌、**78**、441-448。

