

3-6 洪水玄武岩類に含まれる金属鉱物について

パラナ洪水玄武岩には、しばしば微量の自然銅が認められる。特に Paranapanema-Ribeira はアミグダル状の組織を呈することが多く、空隙中や割れ目に沿ってフレーク状の自然銅が存在することが多い。その他のタイプの溶岩類についても非常に稀であるが自然銅を含むことがある。自然銅は、その形態的特徴から2次的鉱物と考えられる。溶岩中で肉眼的に硫化鉱物を確認することは難しい。いっぽう、貫入岩体については多くの試料で黄鉄鉱の存在が確認されている。今回、自然銅、黄鉄鉱を含む代表的試料 (Table II-3-6-1) について反射顕微鏡観察と EPMA により金属鉱物の鉱物種とその化学組成を調べた。

Table II-3-6-1 Samples microscopic observation and for EPMA test

Sample No.	Sample description
KN22C	Paranapanema-Ribeira type basalt, native copper visible
KN033	Paranapanema-Ribeira type basalt, native copper visible
KN35B	Gabbroic sill from the Ponta Grossa Arch, pyrite dissemination
NK047	Pitanga type basalt, small native copper visible
AT03-486 (2 samples)	Hanging wall black shale of the northeast sill of Lomba Grande, native copper visible

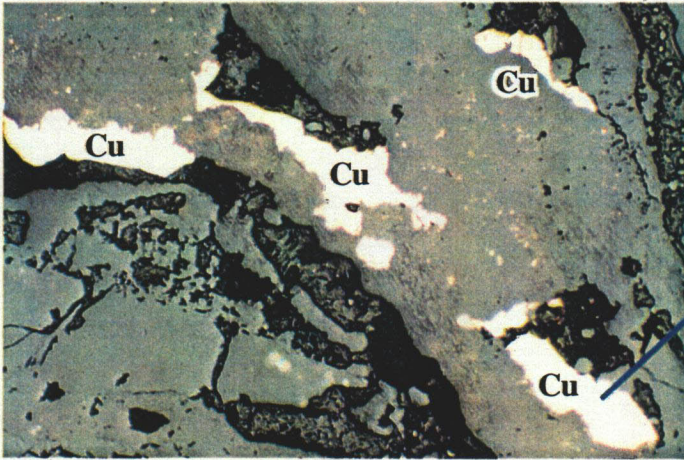
反射顕微鏡像と組成像を Fig.II-3-6-1~Fig.II-3-6-4 に示す。すべての試料について反射顕微鏡観察を行った結果、含まれる金属鉱物は自然銅、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、黄銅鉱並びに磁鉄鉱などの鉄チタン酸化鉱物であった。ニッケル、コバルトを含有する鉱物は確認されなかった。全試料のほぼ全面について組成像観察を行ったが、同定した鉱物以外は確認できない。組成像では通常、重い元素を含む鉱物ほど明るくなるが、重晶石以上に輝く鉱物は確認されなかった。

鏡下で認められた自然銅、硫化鉱物について鉱物化学組成分析を行った。測定には電子顕微鏡 JEOL5400 および Link System model QX2000 (エネルギー分散型) を用いた。加速電圧は 15kV、照射電流は 1nA、ビーム径は 3-4nm、測定時間は 80sec で行った。観察された自然銅、硫化鉱物に対して 10 成分 (Fe, Cu, Cr, Ni, Au, Pt, Pd, Zn, Mn, S) の定量分析を行い、分析値は ZAF correction を用いて補正を行った。分析結果を Table II-3-6-2 に示す。

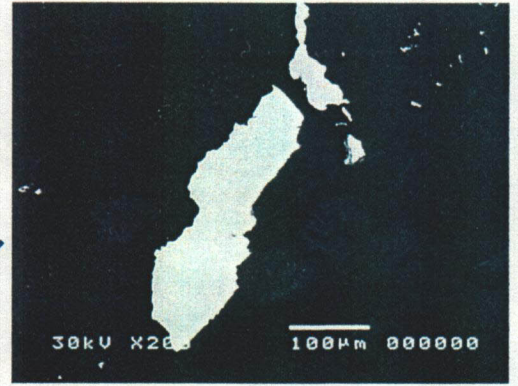
自然銅の組成像観察、定量分析の結果から、自然銅はほぼ均質な組成を示しており、結晶リムに Ni, Fe, S などの元素を極く僅かに含む程度であった。

硫化鉱物 (黄鉄鉱、黄銅鉱、磁硫鉄鉱) の組成は不純物を含まず、非常に均質である。AT03-486 では黄銅鉱、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱が認められ、黄銅鉱中に微量に Au が検出された。また、黄鉄鉱中に虫食い状の重晶石が認められた。

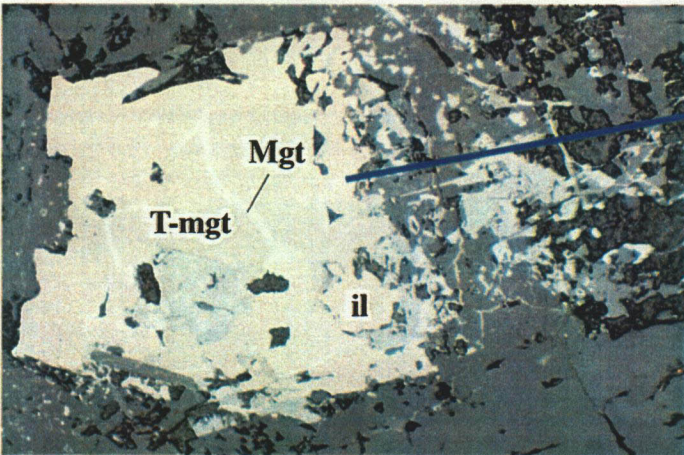
KN022C



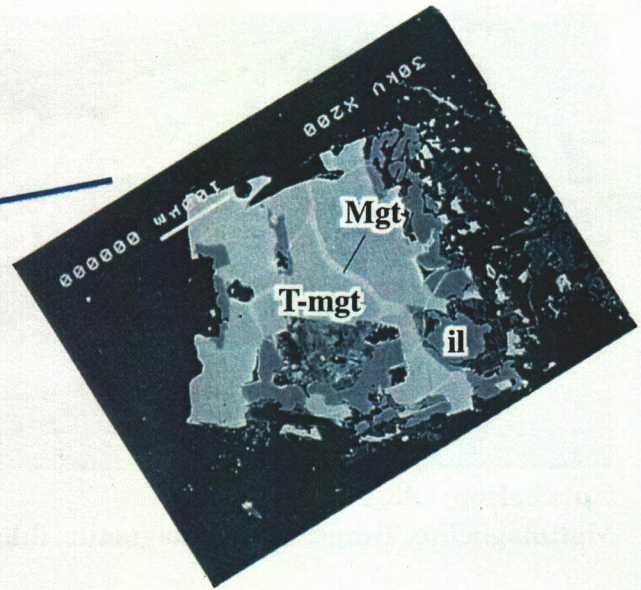
Cu: native copper



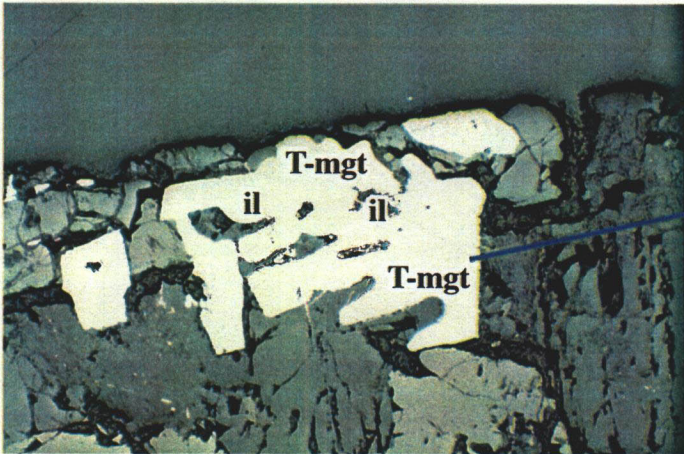
KN022C



Mgt:magnetite, T-mgt: Ti rich magnetite, il:ilmenite



KN022C



T-mgt: Ti rich magnetite, il:ilmenite

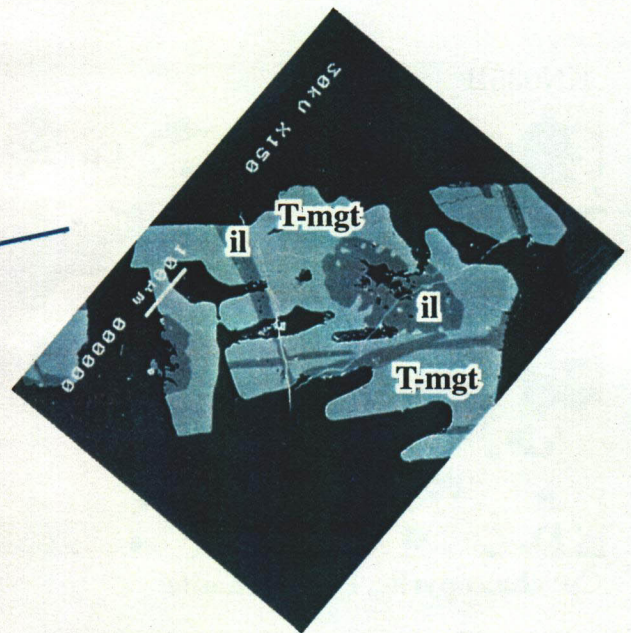
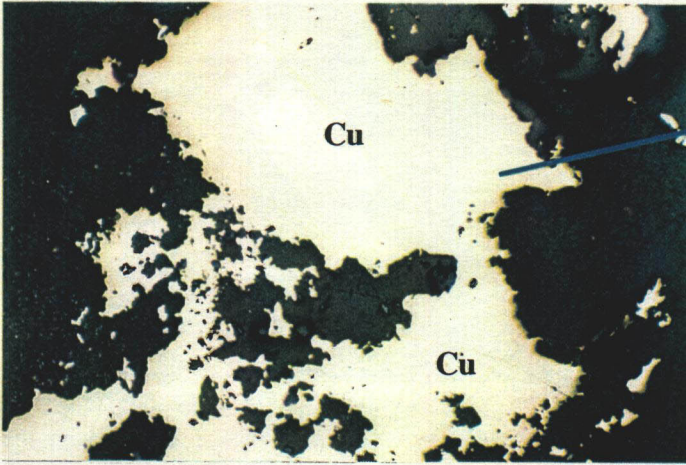
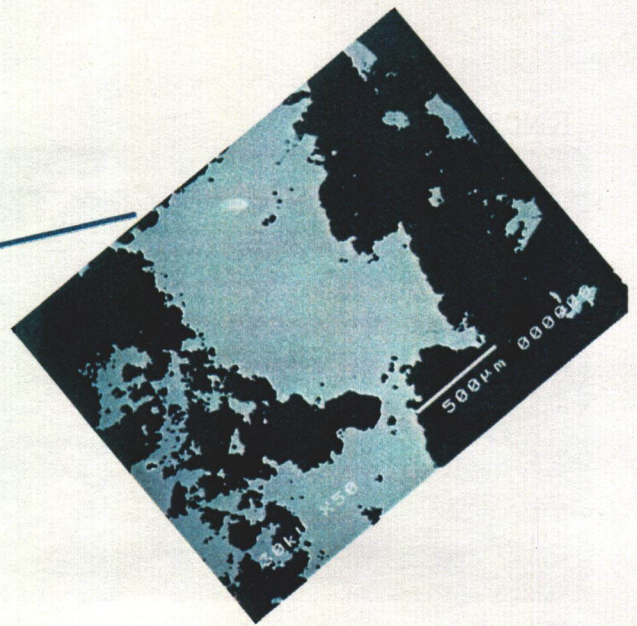


Fig. II-3-6-1 Microscopic and backscattered electron images (KN022C)

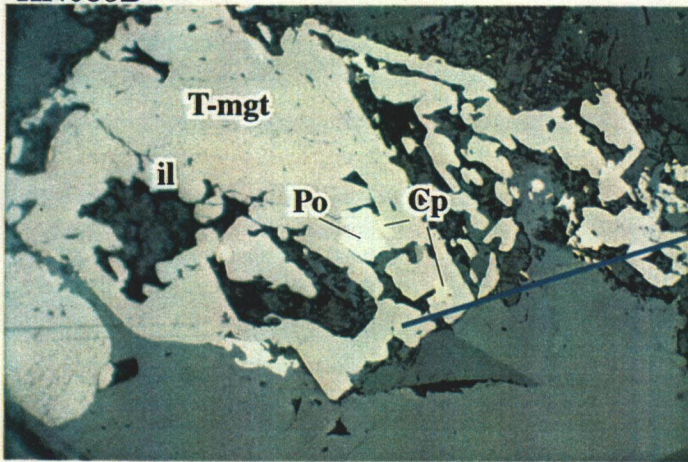
KN033



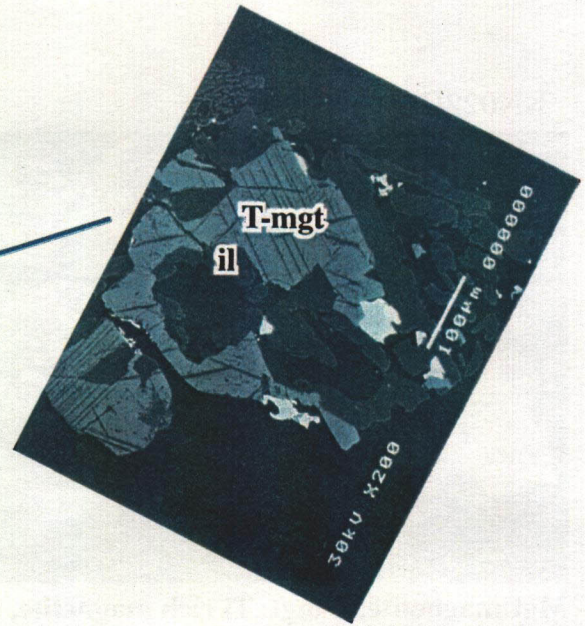
Cu: native copper



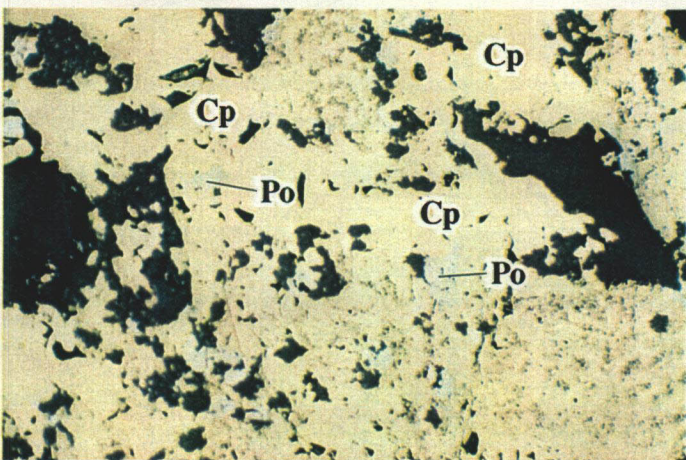
KN035B



Cp: chalcopyrite, Po: pyrrhotite,
Mgt:magnetite, T-mgt: Ti rich magnetite, il:ilmenite



KN035B



Cp: chalcopyrite, Po: pyrrhotite

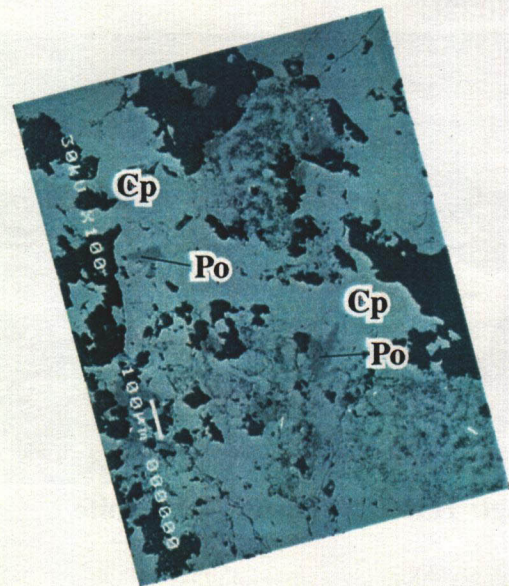
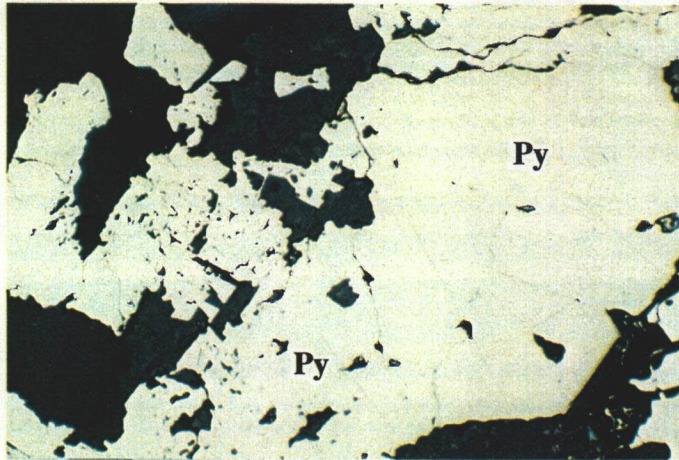


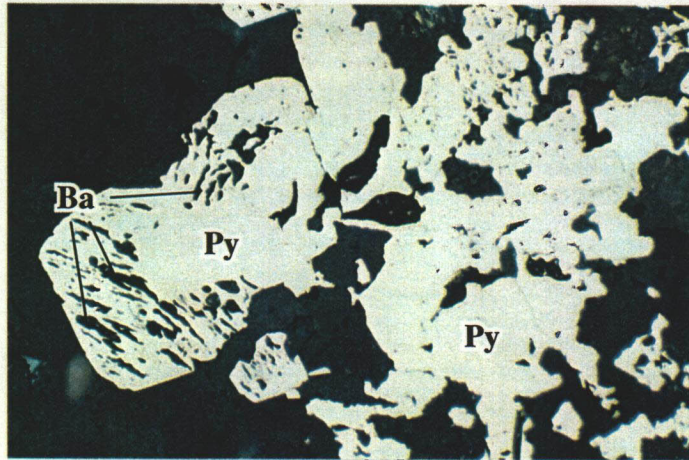
Fig. II-3-6-2 Microscopic and backscattered electron images (KN033, KN035B)

AT03-486



Py: pyrite

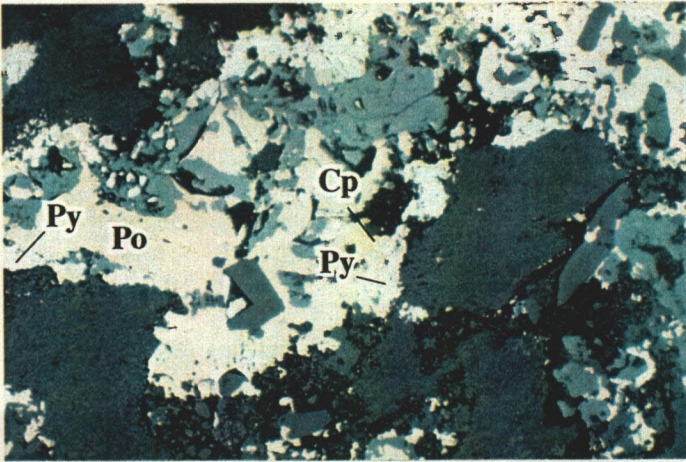
AT03-486



Py: pyrite, Ba: barite

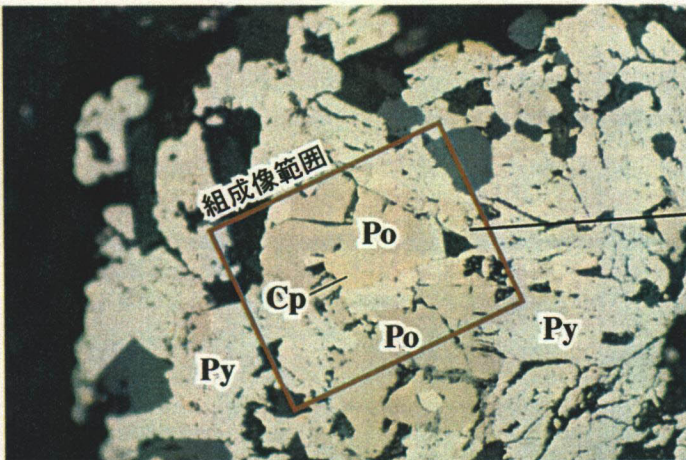
Fig. II-3-6-3 Microscopic images (AT03-486 (1))

AT03-486

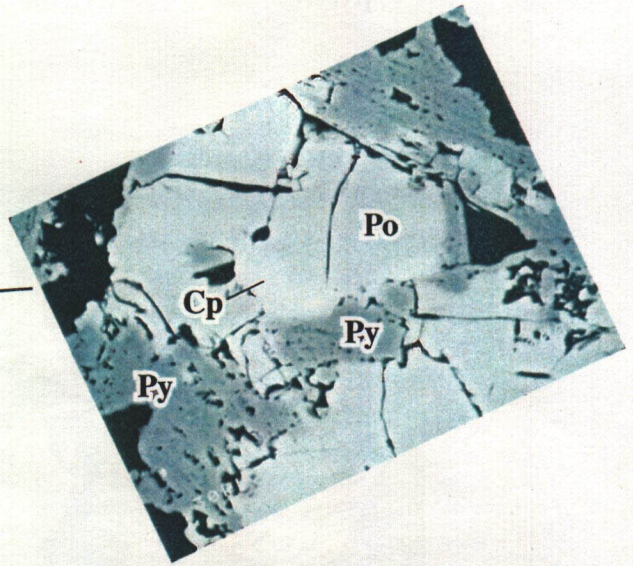


Py: pyrite, Cp: chalcopyrite, Po: pyrrhotite

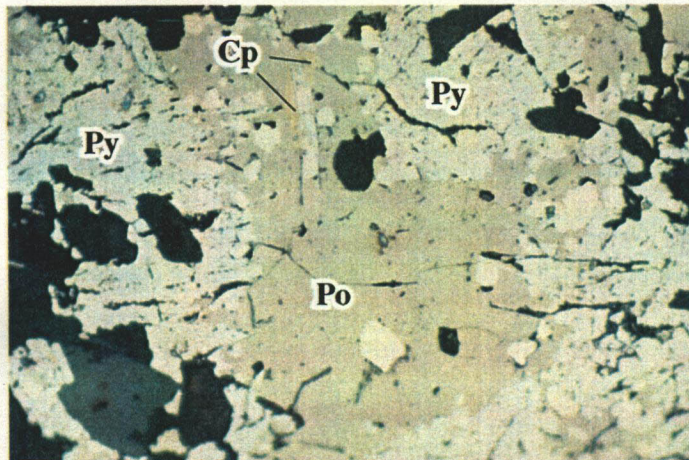
AT03-486



Py: pyrite, Cp: chalcopyrite, Po: pyrrhotite



AT03-486



Py: pyrite, Cp: chalcopyrite, Po: pyrrhotite

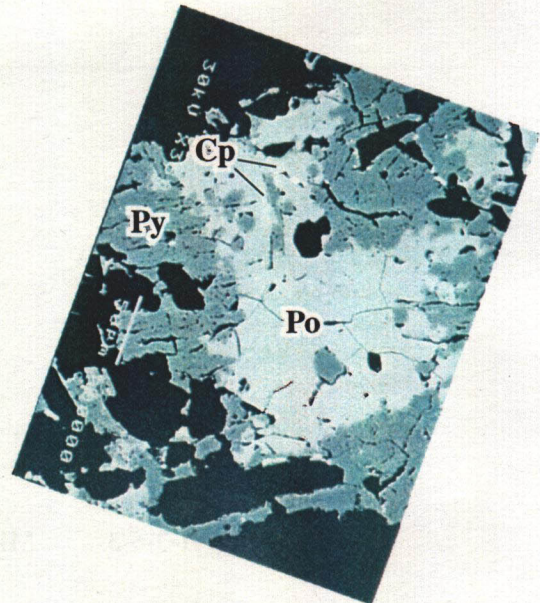


Fig. II-3-6-4 Microscopic and backscattered electron images (AT03-486 (2))

Table II-3-6-2 EPMA test for intrusive rocks

Sample No.	Mineral	weight % element											number of atoms per formula unit										
		Fe	Cu	Cr	Ni	Au	Pt	Pd	Zn	Mn	S	Total	Fe	Cu	Cr	Ni	Au	Pt	Pd	Zn	Mn	S	TOTAL
KN022C	native copper		99.90									99.90		1.000									1.0000
	native copper		100.10									100.10		1.000									1.0000
	native copper		99.49		0.47							99.96		0.995		0.005							1.0000
	native copper		99.22									99.22		1.000									1.0000
	native copper		99.55									99.55		1.000									1.0000
	native copper	0.59	98.81							0.14		99.54	0.007	0.990								0.003	1.0000
	native copper		99.51									99.51		1.000									1.0000
	native copper	1.60	97.91							0.16		99.67	0.018	0.979								0.003	1.0000
	native copper		100.04									100.04		1.000									1.0000
	native copper		100.12									100.12		1.000									1.0000
	native copper		99.92									99.92		1.000									1.0000
	native copper	0.26	99.47							0.21		99.95	0.003	0.993								0.004	1.0000
	native copper		100.29									100.29		1.000									1.0000
	native copper		99.46							0.23		99.69		0.995								0.005	1.0000
	native copper		100.37									100.37		1.000									1.0000
native copper		98.94							0.23		99.17		0.995								0.005	1.0000	
KN033	native copper		100.03								100.03		1.000									1.0000	
	native copper		98.95		0.41						99.37		0.996		0.004							1.0000	
	native copper		100.02								100.02		1.000									1.0000	
	native copper		99.93								99.93		1.000									1.0000	
	native copper		100.15								100.15		1.000										1.0000
	native copper		99.86								99.86		1.000										1.0000
KN035B	chalcopyrite	31.43	33.79								35.19	100.41	0.257	0.243								0.501	1.0000
	chalcopyrite	31.59	33.58								34.96	100.13	0.259	0.242								0.499	1.0000
	chalcopyrite	30.46	33.40								35.17	99.02	0.252	0.242								0.506	1.0000
	chalcopyrite	30.90	33.94								35.09	99.93	0.254	0.245								0.502	1.0000
	chalcopyrite	30.70	33.87								35.39	99.95	0.251	0.244								0.505	1.0000
	chalcopyrite	30.45	34.55								34.93	99.93	0.250	0.250								0.500	1.0000
	chalcopyrite	30.81	33.82								35.09	99.72	0.253	0.244								0.502	1.0000
	pyrrhotite(5C:Fe ₉ S ₁₀)	61.33									38.88	100.21	0.475									0.525	1.0000
	chalcopyrite+pyrrhotite	33.75	28.87								35.69	98.31	0.278	0.209								0.513	1.0000
	pyrrhotite(4C:Fe ₇ S ₈)	60.08									39.22	99.30	0.468									0.532	1.0000
	chalcopyrite	31.20	32.70								34.90	98.80	0.258	0.238								0.504	1.0000
	chalcopyrite	30.90	34.04								34.57	99.51	0.255	0.247								0.498	1.0000
	pyrrhotite(5C:Fe ₉ S ₁₀)	60.85									39.44	100.29	0.470									0.530	1.0000
	pyrrhotite(5C:Fe ₉ S ₁₀)	61.04									39.39	100.43	0.471									0.529	1.0000
	chalcopyrite	31.15	33.40								34.82	99.37	0.257	0.242								0.501	1.0000
	pyrrhotite(5C:Fe ₉ S ₁₀)	60.97									39.10	100.07	0.472									0.528	1.0000
	pyrrhotite(5C:Fe ₉ S ₁₀)	60.67									39.10	99.77	0.471									0.529	1.0000
	chalcopyrite	30.66	33.64								34.92	99.21	0.253	0.244								0.502	1.0000
AT03-486(1)	pyrite	45.94								53.41	99.35	0.331										0.669	1.0000
	pyrite	46.77								53.58	100.35	0.334										0.666	1.0000
	pyrite	46.60								53.50	100.10	0.333										0.667	1.0000
	pyrite	46.49								53.55	100.04	0.333										0.667	1.0000
AT03-486(2)	pyrite	47.51								55.46	102.97	0.330										0.670	1.0000
	pyrrhotite(4C:Fe ₇ S ₈)	60.17								40.09	100.26	0.463										0.537	1.0000
	pyrite	47.03								53.56	100.59	0.335										0.665	1.0000
	chalcopyrite	30.62	34.11							35.07	99.80	0.252	0.246									0.502	1.0000
	pyrite	46.72								53.44	100.15	0.334										0.666	1.0000
	pyrrhotite(4C:Fe ₇ S ₈)	60.61								39.70	100.31	0.467										0.533	1.0000
	pyrite	46.11								54.16	100.27	0.328										0.672	1.0000
	pyrrhotite(5C:Fe ₉ S ₁₀)	60.53								39.16	99.69	0.470										0.530	1.0000
	pyrrhotite(4C:Fe ₇ S ₈)	59.85								39.66	99.50	0.464										0.536	1.0000
	chalcopyrite	30.78	33.42							34.56	98.76	0.256	0.244									0.500	1.0000
	pyrite	46.60								53.66	100.26	0.333										0.667	1.0000
	pyrite	46.55								54.14	100.70	0.330										0.670	1.0000
	pyrrhotite(5C:Fe ₉ S ₁₀)	60.82								39.43	100.25	0.470										0.530	1.0000
	pyrite	46.34								53.62	99.96	0.332										0.668	1.0000
	chalcopyrite	31.30	32.53			0.65					35.52	100.00	0.257	0.234			0.002					0.507	1.0000

本調査のカウンターパートである CPRM は今回採取した 7 試料について組成像観察を行い、Ponta Grossa Arch のシル試料 (KN038) 中に 10-60 ミクロンサイズの金粒 2 個を発見した。パラナ洪水玄武岩分布域については、これまでバンニング試料中に金粒が存在することは報告されているが、岩石中に金粒を認めたのは今回が最初である。

さらに CPRM は E P M A (波長分散型) による自然銅、硫化物の定量分析結果を行った (Table II-3-6-3)。その結果、Ponta Grossa Arch の岩脈試料 (AS010、KN038) 中に黄銅鉱、閃亜鉛鉱の他、黄銅鉱中の包有物としてニッケルを含有するコバルト砒素鉱物が検出された (As 40.3 - 42.1 wt%, Co 13.5 - 23.5 wt%, Ni 5.6 - 8.9 wt%)。さらに、AS010 中には EDS により黄銅鉱とスポット状の鉛 (方鉛鉱と思われる) が認められた。

自然銅は不純物を含まず均質であるが、いくつかの自然銅のリムには酸化鉱物として赤銅鉱 (Cu_2O)、黒銅鉱 (CuO) が認められた。

Table II-3-6-3 Metal mineral analysis from Serra Geral basalt flows by CPRM (1/3)

Calcopyrite

Sample	KN-38/1	KN-32/2	KN-38/4	KN-38/6	KN-38/8	KN-38/9	KN-38/12	KN-38/13	KN-38/14	KN-38/15	AS-10/4	AS-10/5	AS-10/6
Fe	28.963	28.827	29.321	29.88	30.091	30.204	30.417	30.243	28.245	29.625	30.396	30.408	30.802
Co	0	0	0	0	0	0	0.008	0	0	0	0	0	0.002
Ni	0.018	0.007	0.006	0.008	0	0.017	0.022	0	0	0.015	0.018	0.014	0.004
Au	0	0	0	0	0	0.113	0.102	0.137	0	0	0.067	0.032	0
Cu	31.32	32.931	33.323	32.596	33.948	33.783	33.947	33.58	31.796	34.119	33.956	34.413	33.63
Zn	0.988	0	0.085	0.385	0.092	0.074	0.3	0.07	2.031	0.092	0.034	0.018	0.038
As	0	0.03	0	0.004	0.014	0	0	0.063	0	0.003	0	0	0.027
S	34.183	34.197	33.12	35.494	34.562	34.162	34.373	35.558	34.848	34.698	34.916	34.931	35.153
Ag	0	0.023	0	0	0	0.058	0	0.044	0.068	0.006	0.036	0	0
Total	95.472	96.015	95.855	98.367	98.707	98.411	99.169	99.695	96.988	98.558	99.423	99.816	99.656

Sample	AS-10/9	AS-10/10	AS-10/11	AS-10/12	AS-10/15	AS-10/16	AS-10/23	AS-10/24	KN-24/1	AS-10/1
Fe	30.546	30.715	30.972	30.325	30.758	30.485	30.767	30.788	14.45	29.828
Co	0	0	0	0	0.008	0	0	0.039	0.004	0
Ni	0	0	0.003	0	0.016	0.004	0.002	0	0.003	0.004
Au	0.029	0	0	0.07	0	0	0	0	0.27	0
Cu	33.888	34.261	34.011	34.276	34.527	34.28	34.332	33.88	56.752	34.07
Zn	0.02	0.115	0.011	0.07	0.059	0.029	0.13	0.038	0	0.107
As	0.077	0	0.023	0.075	0	0	0	0.048	0.014	0.024
S	34.495	35.073	34.697	35.72	34.73	35.344	34.576	34.946	26.885	34.325
Ag	0	0	0	0	0.065	0.042	0	0.056	0	0.036
Total	99.055	100.164	99.717	100.536	100.163	100.184	99.807	99.795	98.378	98.394

Table II-3-6-3 Metal mineral analysis from Serra Geral basalt flows by CPRM (2/3)

Native copper

Sample	KN-24/4	KN-24/5	KN-24/6	KN-24/7	KN-24/8	KN-24/2	KN-24/3
Fe	0.127	0.046	0.131	0.006	0.546	0.057	0.011
Co	0	0.015	0.023	0	0	0.007	0.009
Ni	0.016	0.004	0.012	0	0	0	0
Au	0.043	0	0	0	0	0.219	0.066
Cu	101.178	101.934	101.572	101.451	99.466	102.603	101.506
Zn	0.02	0	0	0	0	0.011	0
As	0.031	0	0.036	0.028	0.051	0.047	0
S	0.029	0.015	0.034	0.023	0.011	0.009	0.004
Ag	0.06	0	0.021	0	0.019	0	0
Total	101.504	102.014	101.829	101.508	100.093	102.953	101.596

Cobalt-Arsenic mineral(escuterrudite)

Sample	AS-10/26	AS-10/X	AS-10/8
Fe	7.113	11.587	32.237
Co	23.527	13.547	13.089
Ni	5.566	8.99	9.184
Au	0.257	0	0.019
Cu	0.013	0.548	5.675
Zn	0	0.076	0.011
As	40.33	42.089	0.105
S	17.421	17.156	39.54
Ag	0	0.013	0.01
Total	94.227	94.006	99.87

Table II-3-6-3 Metal mineral analysis from Serra Geral basalt flows by CPRM (3/3)

Spharelite

Sample	KN-38/3	KN-38/5	KN-38/11	KN-38/16	KN-38/17	AS-10/3	AS-10/13	AS-10/18	AS-10/19	AS-10/20	AS-10/21	AS-10/22
Fe	10.505	1.661	14.666	14.677	14.199	14.305	12.263	14.014	12.958	14.294	15.026	14.588
Co	0.135	0.019	0.089	0.022	0.082	0.056	0.06	0.125	0.011	0.024	0.103	0.006
Ni	0.026	6.957	0	0.022	0.004	0.006	0.018	0.005	0.027	0	0.028	0
Au	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu	2.427	37.138	5.606	4.694	0.283	4.923	0.11	0.334	0.341	0.418	0.153	0.054
Zn	49.869	19.028	44.791	45.852	49.101	46.104	52.151	50.425	51.419	49.772	50.299	50.322
As	0.026	0.009	0.003	0	0	0.007	0.089	0	0.026	0	0.034	0.082
S	33.498	0.014	32.9	34.147	34.911	33.657	33.911	35.59	33.952	33.155	34.016	33.589
Ag	0.071	0	0.039	0	0	0	0.018	0	0.033	0	0	0
Total	96.557	64.826	98.094	99.414	98.58	99.058	98.62	100.493	98.767	97.663	99.659	98.641

Pyrite

Sample	KN-38/7	KN-38/10	AS-10/7	AS-10/14	AS-10/17	AS-10/2
Fe	47.684	46.868	47.718	60.428	60.308	48.123
Co	0	0	0	0.004	0.041	0
Ni	0	0	0.017	0.068	0.045	0.01
Au	0.006	0.096	0	0	0	0
Cu	0	0.024	0	0.023	0	0.013
Zn	0	0.007	0.031	0	0.008	0
As	0.026	0	0	0.085	0	0
S	53.572	53.309	53.46	39.445	39.477	53.773
Ag	0.016	0	0.026	0	0	0.028
Total	101.304	100.304	101.252	100.053	99.879	101.947