岩石礦物礦床學會誌

第三十四卷 第二號

(昭和二十五年六月一日)

研究報文

山形縣赤山鑛山產斑銅鑛中の黃銅鑛格子に關する熱的研究 (I)

Thermal studies on the lattice intergrowth of chalcopyrite
in bornite from Akayama Mine, Yamagata Pref. (1)

荳木 淺彦 (Asahiko Sugaki)

山江 徳載 (Noritoshi Yamae)

Abstract. The fine beautiful lattice-intergrowth of chalcopyrite in bornite from the Akayama Mine occurs in the epithermal quartz veins, filling up the fissures in the Tertiary liparite and its tuff. Under the microscope, chalcopyrite lamellae, oriented crystallographically, are always found in bornite. The texture is interpreted as due to exsolution of a solid solution. Bornite often associates also with brecciated pyrite, massive chalcopyrite and with secondary covellite and chalcocite penetrating bornite and chalcopyrite along irregular cracks.

Writers have made thermal studies on these bornite under the guidance of Prof. M. Watanabe of the Tohoku University, and obtained the results as follows;

- 1) Chalcopyrite lamellae in bornite disappear at 350°C, 400°C, 430°C and 460°C during t₀, 6, 3 and 1 hour respectively, but partly remain at 300°C for 157 hours.
- 2) Bornite-chalcopyrite solution obtained by heating at 470°C for 1 hour shows the unmixing phenomena by reheating at

various constant temperatures from 150°C to 400°C for 6 hours or more. The chalcopyrite then appears in various forms in lattice, cell, emulsion, graphic, lens, drop-like, wedge-like, worm-like, dendritic or as skelton crystal types under the conditions given in Table II and III.

- 3) The lattice structures appear conspicuously at temperatures of about 200°C for 6 hours to 24 hours, often with lens and drop-like crystals.
- 4) Dendritic, graphic and cell structures are generally found in some higher temperatures or after longer heating.

From the results, shown above, bornite-chalcopyrite intergrowth from the Akayama Mine may be said to have been formed at temperatures of about 200°C by breaking down of a solid solution.

研 究 の 目 的

斑銅鑛—黃銅鑛格子狀共生体に関しては G.M. Schwartz¹⁾ 氏の熱的研究を初め、既に幾多の研究報告がなされて居る。之等の諸研究によつて格子構造の成因、固溶体分裂の溫度、その時現われる構造等は—往解決せられている様であつたが、最近筆者の—人荻木²⁾ が山形縣大張鑛山產斑銅鑛—黃銅鑛、硫蒼鉛銅鑛格子狀共生体に就いて熱的實驗を試みた結果、次の様な問題が未解のまゝ残つてゐることが判つた。

固溶体の分裂する溫度 大張の實驗に於ては、斑銅鑛—黃銅鑛格子狀共生体の生成される溫度は 300°C 前後と推測され、從來考えられてゐる Schwartz 氏の 475°C とは—致せず、これより可なり低溫の結果が得られた。この原因は恐らく原固溶体中に含まれてゐる黃銅鑛量の多少によるものと考えられ、黃銅鑛成分の分量がより少ない場合には Schwartz 氏の推定した 475°C、或は大張の 300°C より更に低溫でも本格子の生成が想像される。若しこれが實驗的に證明されれば、Schwartz 氏によつて提案せ

1) G. M. Schwartz, Econ. Geol., Vol. 26, 1931

2) 荻木淺彦, 岩礦 33 卷, 3 號, 4 號, 昭和 24 年

られた斑銅鑛—黃銅鑛地質寒暖計の價値は著しく減ずることになる。

固溶體の離溶によつて生ずる構造 現在まで最も多く知られている構造は格子狀であるが、實驗の結果、この構造の外に、Schwartz 氏の場合には滴狀、大張の場合には滴狀、空胞狀、レンズ狀及び懸滴狀等の構造を生じて來ることが判つた。然し之等の構造が如何なる條件下で生成されるかは一二の場合を除き、未だ充分に判つて居らず、今後解決しなければならない問題と考える。

今回筆者等は主として以上の二つの問題即ち、

- 1) 低溫性斑銅鑛—黃銅鑛格子の存在
- 2) 固溶體の離溶によつて生ずる構造及びその生成の條件

を更に實驗的に考究する目的で表題の研究を進めたのである。本研究は現在尙繼續中であり、以下の記述は今迄判明した實驗結果の概略である。

加 熱 前 の 斑 銅 鑛

斑銅鑛の産狀 山形縣赤山鑛山¹⁾の鑛床²⁾は第三紀の石英粗面岩及びその凝灰岩を母岩とする熱水性の銅鑛脈で、この鑛脈は主として石英黃銅鑛、黃鐵鑛、斑銅鑛等よりなり、二次的に銅藍及び輝銅鑛を伴なつている。そのうち斑銅鑛は0.1~1.0 糎、平均0.2~0.5 糎大の他形粒狀の集合よりなる細脈として縞狀鑛脈の一部を成し、屢々黃鐵鑛、黃銅鑛を伴ひ、その表面は常に二次的銅藍に被覆されている。一方脈石の大部分をなす石英は細粒緻密で往々晶洞を有し、顯微鏡下でその大部分は feather quartz 狀或は flamboyant extinction を呈し、時に banding structure をなしている。以上の諸條件から考えて、本鑛床が mesothermal 以上の高溫で生成されたといふ證據は全く見られず、寧ろ淺成の低溫性鑛床と推察される條件の方が多い。

1) 赤山鑛山は奥羽線上ノ山驛の南方約8 軒、南村山郡本庄村赤山に位し、同驛より途中櫓下まで乗合自動車の便がある。

2) 草薙忠明、東大北岩礦卒論、昭和18 年

第 1 圖

Bo 斑銅礦 (Bornite) C 銅藍及び輝銅礦 (Covellite and chalcocite)
Cp 黃銅礦 (Chalcopyrite) Py 黃鐵礦 (Pyrite) X 110

斑銅礦の顯微鏡的觀察 本班銅礦は 反射顯微鏡下で第1圖の如く黃銅礦の直線狀細格子によつて見事に貫ぬかれている。この黃銅礦格子はその交叉部で急に断絶し、次第にレンズ狀に縮少したり、逆に交叉部で膨大化する様なことはない。格子は一般に極めて密で、その長さ $10\sim 50\mu$ 、巾約 1μ 、間隙 $2\sim 20\mu$ 内外、高倍率にしなければ確認出来ない程度で、主として斑銅礦の $\{100\}$ の面に平行な方向を有し、研磨面上直角、 60° 、或はそれらに近い角度を以つて交叉している。上記の格子の外に、これと略々平行、或ひはその直交格子を $1:1$ 、稀に $2:3$ 及び $3:2$ に切る 多少巾の廣い稍々不規則なレンズ狀薄葉があり、この方向は夫々 $\{100\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{332\}$ 及び $\{322\}$ の面に平行なものと考えられ、黃銅礦薄葉としては珍らしく、寧ろ異常の方向に屬する。

上記の斑銅礦は 黃銅礦格子の外に 屢々黃鐵礦及び獨立の黃銅礦と相伴

ひ、二次的銅藍及び輝銅鑛の細脈にて切られている。今その主な共生関係を列記すれば、次の様である。

- 1) 黄鐵鑛は不規則他形に破碎せられ、その間隙を斑銅鑛、黄銅鑛に充填せられている。
- 2) 黄銅鑛は粒狀、塊狀を呈し、斑銅鑛と不規則に彎曲する境界で接する外、一部斑銅鑛を溶蝕、その中に包含する。
- 3) $H_2O_2 + KCN$ による黄銅鑛の蝕像は粗い粒狀構造を呈し、高温性鑛床に往々現われる複雑な双晶式蝕像はみられない。
- 4) 二次的銅藍及び輝銅鑛は斑銅鑛、黄銅鑛中の裂隙又はその結晶界に沿つて不規則網脈狀に侵入している。
- 5) 黄銅鑛格子も斑銅鑛と同様に殆ど銅藍化されているが、稀に一部細脈中に残存し、かかる部分は却つて斑銅鑛の銅藍化作用も妨げている。
- 6) 銅藍及び輝銅鑛は互に密接に組合つて同一細脈中に産するが一般に銅藍の方が多い。輝銅鑛は銅藍より淡色で灰青色を呈し、 HNO_3 で発泡、劈開裂隙を生じ、 $FeCl_3$ では青色化し、これ又細龜裂を形成する。
- 7) 斑銅鑛中には稀に硫蒼鉛銅鑛¹⁾、四面銅鑛²⁾、閃亜鉛鑛の微粒が僅量含まれている。

以上の結果より斑銅鑛と共生する硫化鑛物の生成順序は

- 1) 黄鐵鑛の晶出 → (外壓による黄鐵鑛の破碎) → 2) 斑銅鑛の現出 → 3) 塊狀黄銅鑛の生成 → (鑛床の露天化作用) → 4) 二次的銅藍、輝銅鑛の生成

-
- 1) 微粒狀、紐狀、灰白色、非等方性弱、 HNO_3 (1:1) では neg. HNO_3 Conc では僅か褐變、 KCN で明かに變形、 HCl , $FeCl_3$, KOH , $HgCl_2$ では共に neg. であるが、一部 KOH で褐變する部分がある。硫蒼鉛銅鑛のうちの klaprothite と思われるが明でない。
 - 2) 微粒〜小粒狀、灰色、等方性、 HNO_3 殆んど neg. 稀に蒸氣で變形、 HCl , KCN , $FeCl_3$, KOH , $HgCl_2$ 共に neg.

となり、斑銅鑛中の黃銅鑛格子の生成時期は 2) 以後、4) 以前と考えられるが、3) との関係は不明である。

研究の方法

實驗の試料 斑銅鑛は既述した如く、一般に細粒で、然も常に銅藍が附着し、且つ屢々黃鐵鑛、黃銅鑛を伴ふため、斑銅鑛のみよりなる純粹な試料を得ることは極めて困難である。又肉眼的に殆んど純粹なものでも顯微鏡下では銅藍、輝銅鑛の外に、黃鐵鑛、黃銅鑛を伴なっている場合が多い。實驗に供する試料としては出来る丈純粹の斑銅鑛が望ましく、斑銅鑛と反応しやすい銅藍、輝銅鑛、黃銅鑛等を含むものは極力除外する必要がある。併しかゝる純粹に近い斑銅鑛は至つて少なく、従つて實驗の試料を多量得るためには少量の銅藍や黃銅鑛を含有する試料をも併用しなければならなかつた。

實驗の方法 a) 固溶體を生成する實驗 實驗の結果を比較するために既報の大張鑛山産斑銅鑛の加熱實驗と大体同一方法で行つたので、その一々の記載は省略する。唯少々異なる点は加熱の時間及び冷却の方法で、大張の場合は殆んど總て 1hr 加熱で、加熱終了後は水中冷却を施行したが、本實驗の場合は 1~157hrs. 普通 1~10hrs の加熱を行ない、加熱後は空氣中で冷却した¹⁾。

b) 固溶體を分裂さす實驗 この實驗も大張の場合に準じて行つたが、本實驗の場合は、上記 a) の方法で生成した固溶體を高溫より低溫まで或る溫度間を長時間かゝつて徐冷する代りに、その固溶體をある一定の溫度に 3~72hrs. 保つて、固溶體中より黃銅鑛を離溶させ、その時生じる種々の構造と溫度及び時間との關係を攻究する實驗を主として行つた。

a), b) 兩實驗を通じ、電源電壓の變化等による實驗中の溫度の變化は

1) 本實驗の場合は、前以つて行つた豫備的實驗の結果から、水中冷却、空中冷却の何れでも殆んど相異のないことが判つた。故に水中冷却の際起る試料の爆碎硝子片の飛散等實驗に危險を及ぼす方法を避け、密封管のまゝ空氣中で室温まで冷却する安全な方法を採用した。

1hr. 加熱の場合には $\pm 2^{\circ}\text{C}$, 5~12hrs. 加熱の場合は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 1~3days 加熱の場合は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ の範囲で, それ以上の調節は人爲的に不可能であつた。

斑銅鑛黄銅鑛格子共生の變化

黄銅鑛格子の變化 1hr. 加熱の場合, $200^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 附近の温度では斑銅鑛中の黄銅鑛格子は殆んど變化しないが, $350^{\circ}\sim 380^{\circ}\text{C}$ 附近では僅か吸収せられて多少細くなり, 或る場合は一部消失を開始する. 併しこの反應は未だ顯著でなく, 400°C 頃までは依然として原形に近い格子構造が認

第 2 圖

加熱による黄銅鑛格子の變化

(Change of Chalcopyrite lattice by heating)

A; 420°C , 1 hour

B; 450°C , 1 hour

Bo 斑銅鑛 (Bornite), Cp 黄銅鑛 (Chalcopyrite) X 110

められる. 400°C 頃からは, 格子自身が僅かではあるが, 明かに細化, 一部消失し, $420^{\circ}\sim 430^{\circ}\text{C}$ 附近では可なり斑銅鑛中に吸収されて第2図Aの如き状態を呈し, $440^{\circ}\sim 450^{\circ}\text{C}$ では格子の消失著しく, 第2図Bの様に寧ろ断片的或は局部的に一部のみ残存する状態となる. 更に 460°C 以上に

至れば、格子は總て完全に消滅してみえなくなつてしまう。この格子構造の消滅する過程は本格子が微細なため明瞭には判らないが、先づ最初格子は多少細化せられて来る。然しこの現象は大張の黄銅鑛格子の様に著しくはなく、原格子と比較しなければ判然としない場合がある。次に多少細くなつた格子を一層高温に加熱すれば、格子はその構造を保つたまま局部局部で一齊に消失し、たとえ格子消失の直前でも、大張産の黄銅鑛格子の様にこの構造を破壊する様なことは一二の例外的な場合を除き殆んどない。尙これらの直線格子の外に先に記した少々巾の廣い不規則レンズ状或は rod 状の薄葉が往々みられるが、この薄葉も直線格子と殆んど同一温度で消失する。

以上は 1hr. 加熱の場合であるが、これより長時間加熱すれば、上記 460°C より更に低温でも格子は消滅する筈である。筆者等はこの目的で 1.5~157 hrs. の加熱実験を試み、次の様な結果を得た。

- 1) 450°C , 1.5 hrs. では僅か格子残存するが、2 hrs. では完全消滅する。
- 2) 430°C , 2 hrs. では極く僅か局部に残存、3 hrs. で格子總て消失。
- 3) 400°C , 5 hrs. では格子多少断片的に残存、6 hrs. 以上では完全消失。
- 4) 350°C , 5~10 hrs. で反應開始、一部吸収され、25~30 hrs. で大部分消失、少量残存、40~50 hrs で極く僅か局部に残り、消失直前の状態を呈し、更に 60 hrs. 以上になれば格子完全に消滅する。
- 5) 300°C , 5~10 hrs. では殆んど變化しないが、80 hrs. では明かに一部細化消失し、この現象は時間の増加と共に進み 100 hrs. では 40~50%, 120~140 hrs. では 70~80%, 157 hrs. では 90% 消滅するが、未だ極く局部に断片存在する。

以上の如く格子の消失する温度は、1 hrs. 加熱の場合では 460°C で大張産のものと全く一致するが、加熱時間を更に長くすれば、消失温度も低下し、上記の様に 2 hrs. では 450°C , 3 hrs. では 430°C , 6 hrs. では 400°C

C, 60 hrs. では 350°C , で完全に 157 hrs. では 300°C で 9 分通り格子は消失する. 故に本黄銅鑛格子の安定な温度は 300°C 以下と考えられ, 従つて格子生成の温度はそれ以下, 恐らく 200°C 前後¹⁾と推察される. 以上の結果から, 必ずしも Schwartz 氏の如く, 格子生成の温度を 475°C 附近一定と考える必要はなく, これより可なり低い温度でも斑銅鑛—黄銅鑛格子共生体が生成され得ると云える²⁾. 又 200°C と推定した温度は本班銅鑛の産状から考えても不合理な温度ではなく, 寧ろその鑛床學的條件に合致している. 次に各実験の結果を一括表示すれば第 1 表の如くである.

斑銅鑛の變化 1 hr. 加熱の場合, $200^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ では斑銅鑛中の黄銅鑛格子は殆んど變化しないが, 格子間の斑銅鑛中に極く少量の黄銅鑛微粒を現出さす場合がある. 即ちこの温度では黄銅鑛が斑銅鑛中に吸収せられる代り, 却つて分離を續ける状態にある. 併しこの現象は大張産斑銅鑛の様に顯著ではなく, 全々現われない時もある. この現出する黄銅鑛微粒の分量は上記の温度内では加熱時間の長い程より多く現われる様であるが, $300^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C}$ より高温では殆んどみられない.

一方斑銅鑛自身は高温で黄銅鑛格子をその内部に溶し込むため, 自ずと色の變化を来し, 1 hr. 加熱の場合, $420^{\circ}\sim 440^{\circ}\text{C}$ で多少暗灰色味を帯びた紅褐色に變化し, $460^{\circ}\sim 470^{\circ}\text{C}$ では暗灰褐色乃至青灰色となる. この固溶体は十字ニコル下で非等方性を呈さず, HNO_3 , KCN で犯され, HCl , FeCl_3 , KOH , HgCl_2 で變化しないが, 原斑銅鑛に比し HNO_3 の作用が多少弱い. 又屢々上記の青灰色固溶体中には斑銅鑛特有の淡紅褐を呈す部分が不規則斑点狀, 紐狀, 或は脈狀に散在する場合がある. そのうち

- 1) 後述する固溶体の離溶の実験の結果から考えても 200°C 附近で格子が生成されたといふ推定は不合理でない.
- 2) 本班銅鑛中には常に少量の銅藍及び輝銅鑛が含まれているので, この成分が斑銅鑛, 黄銅鑛の固溶又は離溶現象に及ぼす影響を考えなければならないが, この場合それ丈の影響で 475°C より上記の 200°C まで降つたとは到底考え難い. 寧ろその外の影響即ち, 原因溶体中に含まれる黄銅鑛成分の分量が少なかつたと考えた方が妥當の様である.

第 1 表 (Table I)

加熱温度 °C	加熱時間 hrs.	黄銅黄格子の變化	加熱温度 °C	加熱時間 hrs.	黄銅黄格子の變化
200	1 12	全く變化せず 殆んど變化せず	380	1	僅か細化吸収せられ 一部消失
250	1	全く變化せず		1	多少細化消失, 尙大部 残存
300	1	殆んど變化せず	400	5	可なり吸収消失し, 斷片的に格子残存
	5	同 上		6	殆んど總て消滅する
	10	同 上		7	完全に消滅
	80	明かに一部細化, 消失		8	同 上
	100	4分通り消失		10	同 上
	120	吸収反應顯著			
	140	同 70~80%消失	420	1	吸収反應顯著
	157	極く僅か斷片的に残存			
350	1	殆んど變化ないが局 部的に極く僅か細化 吸収せらる	430	1	吸収反應顯著, 約 50 ~60% 消失
	5	局部的に僅か細化吸 収		2	局部に極く僅か残存 消失直前の状態
	10	格子僅量吸収せらる		3	總て斑銅黄中に吸収 完全消滅
	24	格子の吸収反應顯著 約 50% 消失		5	同 上
	30	更に格子消失, 約 30 ~40% 斷片的に残存	440	1	大部分消失, 數ヶ所 斷片的に残存
	40	大部分消失し僅か局 部的に數ヶ所残存			
	50	殆んど消失. 稀に極 く僅か局部に残存せ るものがある	450	1 1.5 2	極く僅か局部の残存 同 消失直前 完全消失
	60	完全に消滅	460	1	殆んど完全に消滅
	70	同 上	470	1	完全消滅
			490	1	同 上
370	1	極く僅か吸収, 細化, 一部消失			

後者は十字ニコル下で屢々聚片狀をなし, 灰色より赤褐色に變化する異方性を呈する. このものゝ本質については未だ判然としない¹⁾.

上記の斑銅鑛は黄銅鑛格子の外に他形の黄鐵鑛, 塊狀の黄銅鑛を伴ひ, 二次的銅蓋及び輝銅鑛の細脈にて切られている. 之等の鑛物も加熱すれば

1) 青灰色の部分は黄銅黄成分をより多く含んでいる固溶体, 淡紅褐色の部分は黄銅黄成分に乏しく, 寧ろ斑銅黄成分に近い固溶体と考えられる. このことは後述する固溶体の離溶實驗からも證明出来る.

互に反應變化し、次の様な興味ある現象を呈する。即ち、1 hr. 加熱の場合

- 1) 塊状黄銅鑛中の銅藍及輝銅鑛細脈は 300°C 以上で銅鑛と反應して新しく斑銅鑛を生成し、 420°C 以上でその細脈は總て斑銅鑛化する。

この現象は次の様に考えられる。

輝銅鑛 黄銅鑛 斑銅鑛

銅藍 黄銅鑛 斑銅鑛 硫黄

- 2) 斑銅鑛中の銅藍、輝銅鑛細脈は 460°C 以上で總て斑銅鑛中に吸収せられて消滅する。
- 3) 塊状黄銅鑛は普通 420°C 以上で斑銅鑛に溶蝕せられ始め、往々虫喰状、樹枝及骸晶状、或は紐状となる。
- 4) 370°C 以上で斑銅鑛、黄銅鑛中又はその兩者の境ひに黄鐵鑛粒が現出する。

之等の諸現象に就いては稿を改めて詳しく報告することにし、こゝでは省略する (未完)

朝鮮平安北道昌城郡新溪里石墨鑛山の地質 鑛床並に自然電位法に依る探查に就て

Geology, ore-deposit and prospecting by spontaneous
polarization of the Sinkeiri Mine, Syô-jyô-gun,
Heianhokudo, Korea.

三本杉己代治
Miyoji Sambonsugi.

(1) 緒言 朝鮮の石墨は電極用として、又坩堝用とし、或は滑材として重要な資源であることは今更述べる必要もない。その品質に於てもセ