大峰鑛山産黄銅鑛中のキューバ鑛葉片に関する熱的研究

(岩手県大峰鉱山産銅鉱石の研究 III)

Thermal Studies on the Cubanite Lamellae in
Chalcopyrite from the Ōmine Mine.(Studies of the Copper Ores from the Ōmine Mine,
Iwate Prefecture, III)

荻 木 浅 彦 Asahiko Sugaki)

Abstract: Under the microscope, cubanite is found in lamellae and massive crystals in chalcopyrite from the Ōmine mine, Iwate Prefecture. The lamellae run parallel to [111] of chalcopyrite, as shown in Figs. 1 and 2, and are thought to be an unmixing product from a solid solution, while the massive crystals are believed to be a primary product from the ore solution. When both cubanite in chalcopyrite are heated in sealed tubes, the following process is observed.

- 1) No change is observed at temperatures from 300°C to 340°C.
- 2) At 350°C for 90 hours, at 400°C for 50 hours or at 450°C for from 5 to 10 hours, lamellar cubanite changes by mutual reactions with surrounding chalcopyrite into saw-toothed bodies, as shown in Fig. 3A.
- 3) At 400°C for 100 hours or at 500°C for from 5 to 15 hours, the cubanite lamellae suffer conspicuous diffusion from chalcopyrite, and thus converting into micrographic or lattice-shaped intergrowth of two minerals, as shown in Figs. 3B, 5 and 6.
- 4) A margin of massive cubanite changes by heating at 400°C for from 50 to 100 hours into irregular form the same as 2), as shown in Fig. 7.
- 5) At temperatures from 450°C to 500°C, pyrite appears in cubanite and chalcopyrite as granular, worm-like and dendritic crystals, as shown in Fig. 8.

From the results of experiment, it is concluded that the solid solution of lamellar cubanite and surrounding chalcopyrite may be perfectly formed by heating at temperature of about 350°C in such long times as the geological process.

前 言

岩手県大峰鉱山産銅鉱石の共生関係については既に本誌¹⁾で報じた通

1) 竹内常彦, 荻木浅彦, 南部松夫, 岩礦, 37, 9-21, 1953,

りである。それに記載された様に、黄銅鉱中には多量のキューバ鉱がみられ、後者は黄銅鉱中に平行縞状乃至格子状、塊状、または不規則縞状等をなして存在する。そのうち平行縞状乃至格子状をなすものはその産状より融溶性産物と認められるもので、筆者は特にこの共生体に注目して加熱実験を行なつた。

尙この外本黄銅鉱中には1) 黄銅鉱—磁硫鉄鉱格子状共生, 2) キューバ鉱—磁硫鉄鉱, 磁鉄=ッケル鉱格子状共生, 3) 磁硫鉄鉱—硫鉄=ッケル鉱縞状共生等の特殊な共生体がみられ、加熱すればこれらも組織の変化を生じるが、こゝでは上記黄銅鉱—キューバ鉱共生体の加熱変化のみに着目し、他の変化については後日にゆづる。

実験の目的

黄銅鉱—キューバ鉱共生に関しては既に2, 3の実験的研究がある。即ち、1927年 G. M. Schwartz は黄銅鉱中のキューバ鉱格子について加熱実験を行ない、450°C 以上の温度でキューバ鉱葉片が黄銅鉱中に消失し、固溶体を形成する現象を認めて居り、1937年 Merwin—Lombard¹⁾ もまた400°C 以上の温度で両鉱物が完全な固溶体を形成すると述べている。一方 H. Borchert²⁾ はキューバ鉱を235°C ~ 300°C 以上に加熱してこれが黄銅鉱と磁硫銅鉱 (chalcopyrrhotine) とに分裂する現象を認め、キューバ鉱はその温度以下で安定であると述べ、前両者の値よりかなり低い温度を出している。

そこで筆者は上記3者の実験結果を吟味する目的で、当鉱山産黄銅鉱—キューバ鉱縞状共生体の加熱実験を試みたのである。

実験の方法

さきに筆者が行なつた斑銅鉱—黄銅鉱格子共生の加熱実験と同一の方法によつた³⁾。即ち、予め試料を反射顕微鏡下で検し、黄銅鉱—キューバ鉱共生体の状態を充分確かめた後、SBB 硝子管中に試料の一片を密封し、電気爐中で加熱、加熱後は直ちに水冷或は空冷し、再び研磨して顕微鏡下で共生組織の変化を観察した。

2) G. M. Schwartz, : Econ. Geol., **22**, 44-61, 1927.

3) H. E. Merwin, R. H. Lombard: Econ. Geol., **32**, 203-284, 1937.

4) H. Borchert: Chemine d. Erde, **9**, 145-172, 1934.

5) A. Sugaki: Sci. Rept. Tohoku Univ., Ser. 3, **4**, 11-17, 1951

実験中温度を一定に保つために電位差計式自動温度調節計を使用した。これを用いることによつて長時間加熱の場合でも略々 $\pm 2^{\circ}\sim 5^{\circ}\text{C}$ の範囲で所定の温度に保つことが出来た。

加熱前のキューバ鉱葉片

反射顕微鏡下で当キューバ鉱葉片は Fig. 1 及び Fig. 2 の如く幅 0.03~1.3 mm, 普通 0.1~0.3 mm 内外, 長さ 1.5~9.0 mm 普通 2.0~4.0 mm 内外で, 黄銅鉱の〔111〕に平行する縞状乃至格子状配列をなし, 周

Fig 1. Cubanite (dark gray)
in chalcocopyrite (light gray)
 $\times 65$.

囲の黄銅鉱とは直線的境界を以つて接するが, その尖端は屢々分派して比較的急に尖滅する。その量的割合は一般に黄銅鉱に比し少量であるが, 部分によつてはかなり多量存在し, 逆にキューバ鉱中に黄銅鉱の平行縞を含有する場合も稀でない。特にキューバ鉱葉片の大きいものは研磨面中肉眼でも容易に認められる。今葉片の反射顕微鏡下の性質を記せば次の様である。

1) 反射多色性

縞の方向 // ニコルの振動方向; 淡紅灰色~クリーム黄色
縞の方向 $\perp$ ニコルの振動方向; 少々暗色味を帯びる

2) 異方性 (直交ニコル下) 顯著, 但し 磁硫鉄鉱より弱い

縞の方向 // ニコルの振動方向; 淡灰青色~淡灰綠色
縞の方向 // $+45^{\circ}$ の方向; 淡青灰色~淡灰黄色
縞の方向 // -45° の方向; 淡紅褐色

3) 硬度 Low 黄銅鉱と略々一致, 磁硫鉄鉱より低い

4) 腐蝕試験

HNO_3 (1 : 1); 蒸気にて褐色に錆る。
 KOH (Sat.); 徐々に褐変。
 KCN (20 %); 長時間放置すれば褐変。
 HCl (1 : 1), HgCl_2 (Sat.), FeCl_3 (20%); 変化せず。

キューバ鉱はまた屢々黄銅鉱中大きさ 0.3~3.0 mm, 普通 0.5~2.0 mm 程度の塊状をなして, かなり多量現われる。もつともこの一部には上記葉片が研磨面の方向によつて塊状となつたものもあるが, 他のもは

周囲の黄銅鉱によって寧ろ交代された様な不規則な産状を呈し、またその大きさや、黄銅鉱に対する量的関係から直接鉱液より生成されたと解した方が妥当である様なものも少なくない。この種のキューバ鉱の光学的性質も葉片状のものと全く同様である。

Fig. 2. Lamellar cubanite (dark gray) in chalcopyrite (light gray). $\times 65$

黄銅鉱の交代作用を受けたと思われるものは、鋸歯状に烈しく出入する輪郭をもつ特異な形状を呈し、特に交代の程度の進んだものは不規則縞状となる。

本実験に供した試料は上記のうち葉片状キューバ鉱を含有する黄銅鉱を顕微鏡的に選別して使用したが、一部塊状キューバ鉱を含む黄銅鉱をも加熱し、その変化を観察した。

Fig. 3. Change of cubanite (Cb, black) lamellae in chalcopyrite (white) by heating. A, 450°C, 5 hours, B, 500°C, 5 hours. $\times 65$.

キューバ鉱葉片の加熱變化

300°C ~ 350°C 以下の加熱では殆んど無変化で、Borchert¹⁾の云う様なキューバ鉱の分裂による黄銅鉱—磁硫銅鉱共生体の生成は認められないが、キューバ鉱は加熱前に比し僅かに褪色して来る。350°C, 90 hrs. 加熱の場合にも殆んど変化はみられないが、稀にキューバ鉱葉片の尖端部のみが局部的に周囲の黄銅鉱と相互反応をなしてその擴散を受け、不規則に

1) H. Borchert: Op. cit.

出入する鋸歯状をなし、極く局部的に黄銅鉱（厳密に云えばキューバ鉱成分を含有する黄銅鉱固溶体。以下黄銅鉱固溶体と稱する。）—キューバ鉱の微文象状組織を形成する場合がある。

400°C, 50 hrs., 450°C, 5~10 hrs. 加熱では黄銅鉱—キューバ鉱の反応が明に認められ、後者はその周囲から黄銅鉱の侵入を受け、Fig. 3 A の如く不規則鋸歯状となり、時にその内部も辺縁部に沿つて黄銅鉱固溶体—キューバ鉱の微文象状または格子状共生を呈する様になる。しかし未だ擴散作用はキューバ鉱の中央部までは及ばず、その部分は無変化のまま残存する。この現象は温度及び加熱時間と共に進行し、黄銅鉱固溶体は上記の無変化キューバ鉱の部分に犯して次第に広く深く侵入し、400°C, 100 hrs., 500°C, 5~15 hrs. 加熱では遂にキューバ鉱葉片の全体に亘つて黄銅鉱固溶体の侵入を蒙り、Fig. 3 B の様な見事に微文象状乃至格子状組織を形成する。特に薄い葉片は大部分吸収されて、Fig. 4 の様に僅か断片状に残存する程度となる。この格子状組織については次頁で説明する。

しかしながら上記の加熱条件内ではキューバ鉱葉片を完全に消失させることが出来ず、これを消失させるためには更に高温或は長時間の加熱が必要である。550°C~600°C 以上の温度になれば、本実験に使用した SBB 管は軟化して破損するので、石英管を用いなければならない。故に今後は石英の密封管中で高温の加熱実験を行ない、完全固溶化の条件を決定する予定である。

なお本実験中注意しなければならない点は、キューバ鉱が加熱により褪色

し、黄銅鉱と区別し難くなることである。特に上記の様に黄銅鉱固溶体の侵入をうけて微文象状組織を形成する場合には、両者の区別が甚だ困難で、一見キューバ鉱が完全に消失し、固溶体を形成したかの様に見誤まる事が屢々あつた。そこで筆者は、1) 完全な研磨面を作ること（加熱したものは原試料に比し、研磨し難く、細い窪みがつき易い）、2) 高倍率で觀察すること、3) KOH または KCN で腐蝕試験を行なうこと、などに努め、上記の障害を除いた。そのうち特に 3) の腐蝕する方法が有効で、これによつて残存キューバ鉱の状態をよく觀察することが出来た。

Fig. 4. Change of thin lamellar cubanite (black) in chalcopyrite (white) by heating at 500°C for 5 hours. $\times 110$.

キューバ鑛—黄銅鑛格子状組織

Fig. 5. Lattice-shaped patterns of chalcopyrite (black) invaded into cubanite by heating at 500°C for 5 hours. Dark ground, chalcopyrite.

Fig. 6. Lattice intergrowth of cubanite (Cu, dark gray) and invaded chalcopyrite (Ci, light gray) formed under the same conditions as Fig. 5. Ch, chalcopyrite. $\times 300$

上記の如くキューバ鉱中に侵入した黄銅鉱（詳しく云えばキューバ鉱成分を固溶した黄銅鉱）は普通一定の方向を有して居り、その配列は

- 1) キューバ鉱葉片の伸長方向と略々平行するもの (Fig. 5 左)
- 2) 60° 内外の角度で交差する正三角形状のもの (Fig. 5 右及び Fig. 6)

3) 直交またはそれに近い角度で交差するもの (Fig. 3 B) 等で恐らくキューバ鉱の [001] に平行した方向かと思われる。侵入黄銅鉱の葉片は Figs. 5, 6 でみられる様に、交差部に於て少なくともその一方が滅し、その状態は普通の離溶性格子組織と極めてよく類似する。唯この場合、黄銅鉱葉片はキューバ鉱の縁辺部で周囲の黄銅鉱と連絡している。この様な現象によつて格子状組織が形成されることは鉱石組織の研究上留意さるべきであらう。

塊状キューバ鑛の加熱變化

離溶に関係のない塊状キューバ鉱もまた加熱すれば周囲の黄銅鉱と反応して、葉片状のものと同様形状を変化する。すなわち、

- 1) 300°C ~ 350°C: 殆んど変化しない。
- 2) 400°C, 50 ~ 100 hrs: 周縁部より黄銅鉱の侵入を蒙つてキューバ鉱塊の境界は Fig. 7 の様に、不規則に出入する。
- 3) 500°C, 5 hrs: 周囲の黄銅鉱がキューバ鉱塊の内部全体に亘つて擴散し、その結果として後者は侵入した黄銅鉱固溶体と残存キューバ鉱との

微文象状乃至格子状組織となる。

の様である。しかし、この固溶化現象は葉片状のものに比しやゝ劣る。これと同様な現象は斑銅鉱とクラブロート鉱 (klaprothite) またはウイチヘン鉱 (wittichenite) との間に於ても観察される¹⁾。

黄鉄鉱様鑛物の現出

上記実験中 $450^{\circ} \sim 500^{\circ}\text{C}$ に於て時に黄鉄鉱に類似した鉱物の現出がみられる。この鉱物は黄銅鉱及びキューバ鉱の両者中にみられ、前者中のものは $10 \sim 30\mu$ 大の粒状のものであるが、後者中のものは Fig. 8 の様に細粒状または巾 $5 \sim 10\mu$ 、長さ $50 \sim 120\mu$ の紐状、樹枝状を呈し、これまで赤山²⁾ 及び大張³⁾ 両鉱山産斑銅鉱の加熱実験で筆者が認めたものとはやゝ趣を異にする。

この鉱物は等方性、KOH で全々犯されず、硬度はキューバ鉱よりかなり大で、反射色は淡黄白色である。この鉱物は黄銅鉱及びキューバ鉱の熱分解によつて生じたものと考えられ結晶中の窪み、溝及び亀裂にそつて現われる傾向がある⁴⁾。

結 言

上記の実験結果を要約すれば

- 1) 岩手県大峰鉱山産黄銅鉱中の葉片状キューバ鉱は 350°C 附近より前者と固溶化を始めるか、その作用は未だ顕著でない。
- 2) 上記両者の固溶作用の烈しくなる温度は $450^{\circ} \sim 500^{\circ}\text{C}$ でキューバ鉱は周辺より黄銅鉱の侵入を蒙り、微文象状乃至格子状組織を形成する。
- 3) 400°C 、100 hrs., 500°C 、15 hrs. の加熱条件ではキューバ鉱葉片を完全に消失させることは出来ない。

Fig. 7. Change of massive cubanite (Cb) in chalcopyrite (Cp) by heating at 400°C for 100 hours. Dotted line, boundary between cubanite and chalcopyrite before heating. $\times 55$

1) 菅木洸彦：地質学雑誌 **56**, 251, 1950

2) 菅木洸彦，山江徳蔵：岩礦 **35**, 68-73, 1951

3) 菅木洸彦：地質学雑誌 **59**, 1-14, 1953

4) 若しこの鉱物が黄鉄鉱であるとすれば何故微硫鉄鉱を作らずそれより硫黄分の多い鉱物を生成したかが問題である。

Eig. 8. Pyrite (Py) produced by dissociation of cubanite (Cb) at 500°C for 5 hours. Cp, invaded chalcopyrite. $\times 250$.

4) 塊状キューバ鉱も 350°~400°C 附近より周囲の黄銅鉱の侵入を許してその外形を変化し、500°C 以上の加熱で、侵入した黄銅鉱と残存キューバ鉱とよりなる微文象状乃至格子状組織を形成する。

5) 450°C~500°C 附近で黄銅鉱及びキューバ鉱中に黄鉄鉱様鉱物を現出する。となる。しかしながら本実験は決して完了したわけではなく、今後更に

a) キューバ鉱葉片の完全消失

b) a) によつて生成された固溶体の離溶現象とその組織

c) 塊状キューバ鉱—黄銅鉱 2 次的固溶体¹⁾

の離溶現象

d) 黄銅鉱及びキューバ鉱の熱分解

等の点を解決しなければならない。唯上記の結果から次のこと又は云える様に思う。

1) キューバ鉱の分解による磁硫銅鉱の生成は認められない (Borchert の実験との相異)

2) キューバ鉱葉片完全消失の実験温度は Schwartz 及び Merwin—Rombard のそれよりかなり高い値が予想される。

3) もし極めて長期間—地質学的時間—の加熱が可能であるならば、2) の値も固溶化開始の温度たる 350°C 附近に落着く可能性がある。

以上は単純な条件下の実験結果で、この値は 1) 圧力の影響、2) 熱気または熱水条件、3) 溶質鉱物と溶媒鉱物との量的比率、4) 不純物の存在等によつてかなり変化すると考えられる。故に、この値を直ちに地質学的温度計として、条件の複雑な自然界に適用することは危険で、少なくとも鉱床生成時の諸条件を加味した補正や、目的鉱物間の状態図を作製した上での成分上の吟味等を加えた上でなければ地質学的温度計としての採用は認め難い²⁾。

拙筆するに当り、研究中御懇篤なる御指導を賜つた 渡辺萬次郎教授に感謝の意を表す。また試料の一部を恵与され、且つ実験に協力された安積政昭学生に感謝する。なお本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費に拠る。ここに明記して謝意を表す。

1) 菅木浅彦：地質学雑誌，59，1-14，1953.

2) 出来れば鉱床生成時と同一条件で実験を行なえばよいのであるが、これは不可能に近い。