研究報文

鑛石の交代組織に関する熱的研究

黃銅鑛（固相）と蒼鉛（液相）との反應

Thermal studies on the replacement textures of ore minerals.

Reaction between CuFeS_2 (solid) and Bi (liquid)*

竹内 常彦 (Tsunehiko Takeuchi)**

南部 松夫 (Matsuo Nambu)**

Abstract: Pure chalcopyrite (about 6 mm in diameter) and metallic bismuth sealed in the same glass tube are heated at temperatures from 271°C to 700°C for 1~5 hours. Then they are quenched in ice water or slowly cooled in the electric furnace and examined carefully under the reflecting microscope.

The results obtained are as follows:

(1) Chalcopyrite dissolved into Cu_2S , Cu_5FeS_4 (or Cu_2S solid solution), FeS , CuFe_2S_3 and metallic copper. Between them following four types of crystallographic intergrowth can be observed:

- (a) Lamellar bornite in chalcopyrite,
- (b) Lamellar~banded cubanite in chalcopyrite,
- (c) Lamellar~lattice chalcopyrite in bornite,
- (d) Lamellar chalcocite in bornite.

(2) Predominant textures resulted from the replacement of chalcopyrite by molten bismuth are as follows:

- (a) Emulsion~sea and island type,
- (b) Veinlet~network type,
- (c) Graphic~pseudoeutectic type.

Emulsions are often observed in the crystallographic direction of chalcopyrite, but lamellar or lattice replacement textures appear to be less common.

(3) The formation of bismuthinite may be expressed as follows:

Bismuthinite can be classified into the following three types according to the positions of crystallization.

- (a) Reaction rim along the boundaries between chalcopyrite and bismuth,
- (b) Idiomorphic crystal in bismuth,
- (c) Island-like or emulsion in chalcopyrite.

* 選鉱製錬研究所報告 第189号

** 東北大学選鉱製錬研究所

1 緒 言

後期晶出鉱物が早期晶出鉱物を交代して種々の共生組織をあらわし、或は両者の境界に反応縁鉱物を形成することは、しばしば顕微鏡下に観察される現象である。しかし交代組織といわれるものの一部は離溶その他の成因によつても生ずるので、鉱石中の組織が如何なる成因によるかの判定をにわかに下すことは困難な場合があり、また反応縁鉱物の生成についても多くの問題がある。黄銅鉱と蒼鉛は天然において種々の組織をなして共生し、両者の反応縁鉱物として輝蒼鉛鉱等を生じている例はこれまで多数知られている。従つて交代組織と反応縁鉱物の形成に関連して加熱実験を行う場合、黄銅鉱と蒼鉛とは極めて興味ある鉱物組合せということが出来る。かゝる考えから固相・液相反応実験を行い、鉱石の共生と組織について、二、三の注目すべき結果を得たので概報する。

2 試料及び実験方法

黄銅鉱は宮城県万蔵鉱山産の塊状をなすもの及び秋田県阿仁鉱山産の耳附双晶をなすものを使用した。鏡下に不純物を含まないものを採り、その分析値は理論値に近い¹⁾。黄銅鉱の産地別による実験結果の本質的な差異は認められない。蒼鉛は科学計測研究所岡村博士より恵与された精製物で夾雑物は含まない。

第1図 加熱容器

蒼鉛及び黄銅鉱の比重は夫々 9.75, 4.28 であるので、固体黄銅鉱を液体蒼鉛中に埋没させるためには第1図 (1) の如き S B B 硝子又は石英容器に同図 (2) の如く試料を封じ、加熱反応時には同図の (3) の如き状態を保つようにした。

A: 固体黄銅鉱 B: 蒼鉛粉末 C: 液体蒼鉛

黄銅鉱は 6mm 内外のものをを用い、温度は蒼鉛の熔融点 271°C から 700°C の間で行い、試料を所定の温度に 1~5hr 保つた後、急冷並に徐冷したものについて黄銅鉱の変化、輝蒼鉛鉱の生成状態及びこれら相互の共生関係を反射顕微鏡で観察した。以下述べるところは約 100 回行つた実験の総合的結果である。

3 黄銅鉱の熱解離とこれに伴う共生組織

黄銅鉱は 350°C 前後まで加熱されると急冷・徐冷に拘らず周縁部が斑銅鉱に変化する。約 400°C のものを徐冷すると鉱粒全面に青紫色乃至橙褐色をなす斑銅鉱類似のものが黄銅鉱の {111} にそうて見事な葉片状又は格子状を示して析出する。(第2図) 急冷するとこの組織は全くあらわさ

1) 竹内常彦, 南部松夫: 選研叢, 4, 74~88, 1948

ないので離溶によることは明らかである。かゝる組織は600°C前後まで例外なく見られる。青紫色のものは低温の方に多く、500°Cを越すと橙褐色のものが多くなり、両者が共存する場合は鉍粒の中心部に青紫色のものが発達する傾向を有する。

500°C以上のものには徐冷すると鉍粒の極部にキューバ鉍（或はFeSと黄銅鉍との固溶体、以下同様）が葉片状組織を示して、黄銅鉍の{111}にそうて析出する¹⁾。（第3図）

600°Cを越すと塊状乃至島状をなす斑銅鉍類似のものが（又は輝銅鉍の固溶体、以下同様）が急・冷徐冷に拘らず出現し、これと同時に前記橙褐色の格子を急激に滅じ、徐冷すると輝銅鉍の格子・葉片・網状等の離溶組織が出現し、他方斑銅鉍類似のものが極部的に集中するとその中に葉片状～格子状の黄銅鉍を離溶する。（第4図）

約700°Cでは不規則塊状の磁硫鉄鉍が急冷・徐冷に拘らず析出し、また600°Cよりは金属銅が出現する。

以上の変化は筆者等²⁾がさきに報告した黄銅鉍を単独で加熱した場合に類似し、すべて黄銅鉍自体の解離によるものであつて、次のように説明することが出来る。

即ち黄銅鉍の一部ははじめ $2\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{S}$ の如く変化し、 Cu_2S は未解離の黄銅鉍と反応して斑銅鉍を形成し（ $\text{CuFeS}_2 + 2\text{Cu}_2\text{S} = \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ），高温では黄銅鉍中に固溶され温度の低下によつて格子状・葉片状に離溶する。この場合青紫色より橙褐色に至る色の変化は成分の多少の差によるものと思われる。600°Cに達すると斑銅鉍は独立した1相をなし、徐冷によつてその中に固溶する輝銅鉍及び黄銅鉍を離溶する。またFeSも未解離黄銅鉍中に拡散してこれと固溶体或はキューバ鉍を形成し、徐冷によつて離溶し、700°C近くで独立相をなすものである。金属銅の析出は冷却に際して、 Cu_2S 、FeS等が三成分系化合物を作るためである。

蒼鉛の影響としてはこれと接する黄銅鉍が優先的に斑銅鉍化するること、解離温度が著るしく低下することが挙げられる。また本実験は封管中に行つたことも前の実験とは趣を異にしている。しかし黄銅鉍の加熱変化は極めて複雑であつて、尙検討を要する点が二三に止らない。

黄銅鉍の低温変化の部分についてはその後熱力学的考察を行い、特に黄銅鉍—斑銅鉍の葉片状～格子状組織の成因について追報した³⁾。高温部に

- 1) キューバ鉍様の析出は空气中及び窒素気流中の加熱体には認めなかつた。今後の検討を期している。
- 2) 竹内常彦，南部松夫：選研彙，4，74～88，1948；6，47～54，1950
- 3) 竹内常彦，南部松夫：地質雑，59，335，1953

第2~10図 顕微鏡組織 $\times 120$

については現在追試中であるので何れ報告することとし、こゝでは黄銅鉱の解離に伴つて黄銅鉱—斑銅鉱，斑銅鉱—黄銅鉱，斑銅鉱—輝銅鉱，黄銅鉱—キューバ鉱の組合せで結晶学的組織が出現する事実を強調しておくに止める。

4 黄銅鑛の蒼鉛による交代組織

300~500°C では蒼鉛は脈状（第5図）或は網状に黄銅鉱を貫き、かつこれに近い部分を更に不規則な樹枝状に交代する（第6図）。400~500°C では黄銅鉱の中心部まで略一様に懸滴状の蒼鉛が散布し標式的な懸滴状組織をあらわし（第7図）、600°C を越すものでは黄銅鉱の周辺部を文象・擬共晶状をなして交代する。交代が甚だしく進歩すると黄銅鉱の一部が反つて蒼鉛中にとり込まれて不規則島状をなすに至る。黄銅鉱を交代する蒼鉛は低温では懸滴状組織に標式的な小球をなさないで樹枝状或は不規則形を保ち、高温になるにつれて境界が単純化し、小球或はこれに近い形を示す。かつこれらの滴は方向性を有することが多く、短柱状を示すものはこの傾向が特に顕著で、葉片状組織に酷似する場合もある。

5 輝蒼鉛鑛の出現とその共生組織

輝蒼鉛鉱は300°C 前後まで僅に生じ、温度の上昇と共にその量を増す。本鉱は蒼鉛と黄銅鉱の境界に反応縁鉱物として生ずるもの、蒼鉛中に生成するもの、黄銅鉱中に晶出するものの三種に区別することが出来る。本鉱は黄銅鉱の解離に伴う硫黄が液相をなす蒼鉛と反応して生じたものである。

(1) 反応縁鉱物として存在するもの：300°C 前後で黄銅鉱と蒼鉛との境界に被覆状又は不規則形をなして輝蒼鉛鉱を生じ（第8図）、温度の上昇と共にその量を増す一方、黄銅鉱を基底として蒼鉛側に霜柱状乃至樹枝状に発達する。

(2) 蒼鉛中のもの：(1)の状態の輝蒼鉛鉱の発達が顕著になると、終

第2図 黄銅鉱（白）の〈111〉にそうて析出する青紫色斑銅鉱（黒）420°C 1hr 徐冷 KCN (20%) で腐蝕

第3図 黄銅鉱（灰）の〈111〉にそうて析出するキューバ鉱（灰黒）白点は蒼鉛 550°C 2hr 徐冷

第4図 斑銅鉱（灰黒）中の黄銅鉱格子（灰）白点は蒼鉛 600°C 1hr. 徐冷

第5図 黄銅鉱（灰）中の脈状及び滴状蒼鉛（白）320°C 1hr. 徐冷

第6図 黄銅鉱（灰黒）中の樹枝状蒼鉛（白）350°C 1hr. 徐冷

第7図 黄銅鉱（灰黒）中の懸滴状蒼鉛（白）450°C 1hr. 徐冷

第8図 蒼鉛（白）と黄銅鉱（灰黒）との境界の輝蒼鉛鉱（灰）380°C 1hr. 徐冷

第9図 蒼鉛（白）中の自形輝蒼鉛鉱（灰）500°C 1hr. 徐冷

第10図 黄銅鉱（黒）中の不規則粒状をなす輝蒼鉛鉱（灰）と蒼鉛（白）

には境界部を離れて主として菱面体晶系に属する自形を示して晶出する。(第9図) 研磨面上では六角形又は四角形をなす $c\{0001\}$, $a\{1120\}$ が屢々観察される。この状態は蒼鉛と硫黄を硝子管に封じて加熱した場合の輝蒼鉛鉱の晶出状態と全く同様である。

(3) 黄銅鉱中のもの：輝蒼鉛鉱は低温においては上記 (1) (2) に属するものを主とするが、 500°C を越す頃より黄銅鉱中に懸滴状蒼鉛に混じて島状又は懸滴状をなす (第10図)。

6 総 括

(1) 黄銅鉱は熱解離によつて、 Cu_3FeS_4 , Cu_2S , FeS , CuFe_2S_3 , Cu を生じ、

- (a) 黄銅鉱中の葉片状斑銅鉱
- (b) 黄銅鉱中の葉片～格子状キューバ鉱
- (c) 斑銅鉱中の葉片～格子状黄銅鉱
- (d) 斑銅鉱中の葉片状輝銅鉱

等の結晶学的組織を示す。

(2) 黄銅鉱の蒼鉛による交代によつて次の如き組織が最も普通に見られる。

- (a) 脈状・網状組織
- (b) 懸滴状・島状組織
- (c) 文象状・擬共晶状組織

また稀に葉片状組織をも示す。

(3) 輝蒼鉛鉱は黄銅鉱より脱した硫黄と蒼鉛との反応によつて生じ、晶出場所によつて次の三種に區別出来る。

- (a) 反応縁鉱物として蒼鉛と黄銅鉱との境界に生ずるもの。
- (b) 蒼鉛中に主として菱面体晶系に属する自形をなして晶出するもの。
- (c) 黄銅鉱中に懸滴状・島状をなすもの。

この実験は昭和22年10月より翌年3月に亘つて実施したものである。実験をすゝめて下さつた渡辺万次郎教授並に試料の一部を恵与された岡村俊彦教授に深甚なる謝意を表する。同期間中黄銅鉱一鉛、黄銅鉱一亜鉛、黄銅鉱一錫の組合せについて同様な実験を行つたので別の機会にのべる予定である。