硫黄（液相）中の斑銅鑛に関する熱的研究

Thermal studies on bornite in melted sulphur.

荻 木 浅 彦 (Asahiko Sugaki)*

Abstract: In this paper, the experimental data on behaviour of bornite in melted sulphur are described. When bornite is sealed in pyrex tubes with sulphur powder and then heated in an electric furnace, the following process is observed.

1) At temperatures higher than 120°C, bornite reacts to form covellite with melted sulphur (Figs. 1A, 6). When cracks are found in bornite, the covellite is produced also in veinlets or as network along them, similar to those of supergen origin (Fig. 1B).

2) At temperatures from 140°C to about 450°C, chalcopyrite appears in bornite in the forms of lattice, emulsion, lens, semi-cell, drop-like and worm-like crystals. The lattice pattern is formed at temperatures from 140°C to 320°C in bornite only near covellite, while the drop-like crystals appear in the inner part of bornite at temperatures higher than the former. The lenticular granules often appear in pairs when heated for one hour at temperatures from 250°C to 350°C (Figs. 4, 6), and they change into drop-like crystals when heated at higher temperatures or for longer times. These various forms of chalcopyrite are thought to be an unmixing product from a solid solution, formed in association with covellite.

3) At temperatures higher than 300°C, a reddish brown mineral is formed in bands or patches in bornite, adjacent to covellite (Figs. 6B, 9B). This mineral resembles bornite, but is anisotropic very strongly.

4) At higher temperatures than 360°C, fine granular pyrite newly appears in bornite and also in massive chalcopyrite, originally existed.

From these results, the writer infers that :

a) It is probable that some ore minerals are formed by thermal dissociation in solid state, as mentioned above.

b) The unmixing phenomena from a solid solution, formed by mechanism of a), can be expected in geological process.

緒 言

硫化鉱石共生体中重要な立場にある Cu-Fe-S 系鉱物相互の関係については、これまで多くの研究者によつて種々論じられている。なかでも 1937

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

年 Merwin 及び Lombard ¹⁾ によつてなされた実験的研究は多大な成果を挙げ、鉍床学研究者の参考となるところが少なくない。しかしながらこの実験は硫黄蒸気圧 455mm 下の条件に於てなされたもので、411°C 以下では硫黄蒸気が凝集して実験不能となり、それ以下の温度に於ける状態の変化は未解のまゝ残されている。我々が屢々必要とするのは上記 411°C より低い温度で Cu-Fe-S 系鉍物がどのような挙動を呈するかで、このような実験は鉍石組織の研究上粗かに出来ないものである。出来ればこの場合熱水溶液の様な条件下の実験が好ましいが、このような実験は現段階では蒸気圧、熱水溶液の化学的性質、実験装置等の困難な問題があり、今直ちに実現することは出来ない。そこで筆者は先づ手はじめとして硫黄熔融体中に於ける斑銅鉍の変化について実験的考察を試みることにした。以下その結果を述べる。

実 験 方 法

実験の試料としては山口県長登鉍山産及び兵庫県明延鉍山産の斑銅鉍を使用した。ともに出来るだけ斑銅鉍の部分を選んだが、そののみよりなる試料を多量得ることは難かしく、多くの場合肉眼的に僅量の黄銅鉍を含む試料を用いた。

先づこのような試料を大きさ大略 5~8 mm 大にし、予め反射顕微鏡下で観察した後、約 2g の粉末状硫黄と共に内径 10mm、長さ 60 mm の硬質硝子中に封じ込み、所定の温度に保つた電気炉中で一定時間加熱した。加熱後は水中或は空気中で急冷、再研磨して斑銅鉍の変化を検鏡する一方硫黄を用いないで斑銅鉍のみを加熱した場合と比較検討した。

銅 藍 の 生 成

実験に供した斑銅鉍は 120°C より周匝の熔融硫黄と反応して Fig. 1A の如く、その周縁部に藍青色の鉍物を生成する。この鉍物は反射顕微鏡下で葉片状集合を呈し、次の様な性質を有する。

反射多色性：灰白色より淡紫灰色をへて藍青色に変化し、葉片状乃至繊維状構造を呈する。

異方性：(直交=コル下)非常に強く、新鮮な紅赤色より紅黄色をへて濃青色に変化する。

硬 度：低く、黄銅鉍及び斑銅鉍より軟い。

腐蝕試験：KCN(20%)で速やかに黒変するが、HNO₃(1:1)、HCl(1:1)、FeCl₃(20%)、HgCl₂(sat.)、KOH(sat.)では変化しない。

1) Merwin, N. E., Lombard, R. H. : Econ. Geol., **32**, 203~284, 1937

2) Farnham, C. M. : Determination of the opaque minerals, 53, 1931.
Short, M. N. ; Microscopic determination of the ore minerals, 139, 1948. Uytenbogaardt, W. : Microscopic identification of ore minerals, 70, 1951.

Fig.1 Covellite formed by reaction between bornite and sulphur.

- A. Covellite rim (dark gray) produced by heating bornite (gray) and sulphur (dark) at 200° C for 5 hours. $\times 130$.
- B. Covellite veinlets (dark) and chalcopyrite spots (white) produced by heating bornite (gray) with sulphur at 240° C for one hour $\times 130$.

Fig.2 Relation between width of covellite and heating temperature for one hour.

これらの性質は従来記載²⁾されている銅藍のそれと一致する。この場合生成される銅藍反応縁の幅は $10 \sim 60 \mu$ 内外で高温のものは肉眼でも容易に認められ、その生成幅と温度及び加熱時間との関係は Figs.2,3 で示される様である。

なおこの銅藍の生成は斑銅鉱の周縁部のみに限られず、若し斑銅鉱中に裂隙の存在する場合には Fig.1 B の様にそれに沿つて周辺部より銅藍が侵入し、細脈状乃至網状を呈する。この場合裂隙が塊状黄銅鉱中に入れば銅藍の発達が悪くなる。上記の様な産状は下降水等 2 次的作用による銅藍のそれに極めてよく類似する。しかし上述の現象は硫黄を用いないで斑銅鉱のみ加熱した時には全々みられない。

黄銅鑛の現出

銅藍の生成と略々平行してその直ぐ内側の斑銅鉱中には黄銅鉱の析出がみられる。その析出し始める温度は 140°C , 1hr. 附近よりで、この場合の黄銅鉱は斑銅鉱の周縁部、特に前記銅藍反応縁の附近に限って現われ、その形状も懸滴状、細格子状、微レンズ状等不明瞭なものが多く、特に微細なものは高倍率で観察しなければ確認出来ない。しかし温度及び加熱時間の増加と共に析出黄銅鉱は成長し、レ

ンズ状、滴状、蠕虫状、準空胞状等が多くなり、格子状は高温になれば寧ろ少なくなる。これら黄銅鉱の現出する範囲は低い温度では上記の様に斑銅鉱の周縁部に限られるが、温度及び加熱時間の増加と共に黄銅鉱の析出は後者の深部へ進み、 $220^{\circ}\sim 240^{\circ}\text{C}$, 1hr. 以上になれば斑銅鉱試料全体に亘って黄銅鉱の現出がみられる。今低温部に於けるその析出範囲（深度）と温度との関係を示せば Fig.5 の様である。なお参考までに各種黄銅鉱の産状を述べ、

格子状黄銅鑛 (Figs.4A, 7A) $140^{\circ}\sim 320^{\circ}\text{C}$, 特に $180^{\circ}\sim 220^{\circ}\text{C}$ 附近でよく析出し、その産状は銅藍反応縁の近く $40\sim 400\mu$ の部分に限って現われる場合が多く、それに直ぐ接する内側の帯には普通細滴乃至微レンズ状の黄銅鉱がみられる。格子状葉片の大きさは長さ $4\sim 20\mu$, 幅（厚さ） $0.5\sim 2.0\mu$, 多くは直交型乃至正三角形型を呈する。

レンズ状黄銅鑛 (Figs. 4B, 4C, 7) 前者より高温の $220^{\circ}\sim 420^{\circ}\text{C}$ 特に $240^{\circ}\sim 360^{\circ}\text{C}$ の温度で、銅藍反応縁より若干離れた斑銅鉱の内部に顕著に析出し、屢々2箇づゝ一組になつて現われる。その大きさは長さ $4\sim 15\mu$, 厚さ $2\sim 8\mu$ で、普通不規則に散在するが、時には線状配列や一種の格子状組織を呈する場合もあり、また Fig.6 の様に滴状黄銅鉱に移化する現象も認められる。

滴状黄銅鑛 (Figs. 4D, 4E, 7B) $240, 420^{\circ}\text{C}$ の温度で現われるが、特に 320°C 以上で発達がよい。多くの場合レンズ状黄銅鉱と共存し略々同様な場所に産するが、それより稍々高温または長時間加熱の時によく析

Fig.3 Relation between width of covellite and heating time at 200°C

Fig. 4. Chalcopyrite (light gray) segregated from bornite (dark gray) by heating with sulphur.

- A. Lattice patten of chalcopyrite formed by heating at 220°C for one hour. $\times 130$
- B. Lamellae and leiticular crystals of chalcopyrite produced by heating at 200° for 20 hours $\times 130$
- C. Lenses and drop-like bodies appeared under the same condition as above. $\times 130$
- D. Drop-like crystals of chalcopyrite formed at 380°C for one hour. $\times 130$
- E. F. Drop- and worm-like bodies or semi-cell crystals formed under the same condition as above. $\times 130$

出する傾向がある。普通その大きさは $10 \sim 25\mu$ で、斑銅鉱の内部に行くに従い粗粒となる。少なくともその一部は上記のレンズ状黄銅鉱の成長したものである。

蠕虫状黄銅鉱 (Figs. 4E, 4F) $160^\circ \sim 440^\circ\text{C}$ の温度で概して銅藍より離れた斑銅鉱の内部に現われ、レンズ状及び滴状より低温でも析出するが、普通これら及び準細胞状黄銅鉱と共存する。この長さは $60 \sim 200\mu$ 、厚さ $4 \sim 8\mu$ で、斑銅鉱結晶粒の境界及びその亀裂等に沿って現出したものである。

準細胞状黄銅鉱 (Figs. 4E, 4F, 7) 前者と略々同様な温度で現出、多くは斑銅鉱の結晶界に沿って析出したもので膜の厚さ $2 \sim 9\mu$ 、細胞の径 $60 \sim 350\mu$ 、その一部は蠕虫状黄銅鉱の成長したものである。

懸滴状黄銅鉱 (Fig. 7A) $140 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で格子状同様銅藍反応縁に接する部分に現われ、その大部分は 0.5μ 以下の極めて微細なものである。等で、これら各種黄銅鉱の産状及びそれと現出温度との関係を示せば夫々 Fig. 7 及び Fig. 8 の様である¹⁾。

- 1) 長登鉱山産斑銅鉱は硫黄を用いなくて単独に加熱した場合でも若干量の黄銅鉱を析出することがある。しかし単独加熱の場合は次の様な事実があり、上記の現象とは明かに区別される。
 - 1) 黄銅鉱の析出は或範囲の温度に限られて行なわれ、 200°C 以下の温度では全々みられない。
 - 2) 析出黄銅鉱はレンズ状、塊状及び滴状が主で格子状や細胞状は少ない。
 - 3) 温度による析出黄銅鉱の形状変化や産状の限定性はみられず、斑銅鉱中に概して均等に分布する。
 - 4) その析出量は上記硫黄中のそれに比し遥かに少ない。

なお単独に加熱しても黄銅鉱を析出しない兵庫県明延鉱山産斑銅鉱を試験的に硫黄融体中で 200°C に加熱したところ、上記硫黄中の加熱現象と全く同様な結果を得た。

Fig. 5 Relation between zones of segregated chalcopyrite and heating temperatures for one hour.

Fig. 6 Change of chalcopyrite from lenticular into drop-like bodies.

Fig. 7 Various forms of chalcopyrite appeared by heating.

- A. Lattice, emulsion, lens, semi-cell and worm-like crystals of chalcopyrite (Cp) formed at 220°C for one hour. B, bornite; S, sulphur; Cv, covellite. $\times 80$
- B. Lens, drop-like, semi-cell and worm-like bodies of chalcopyrite appeared by heating at 380°C for one hour. Note pyrite (Py), anisotropic bornite (bo) and covellite (Cv) appeared in association with chalcopyrite $\times 80$

Fig.8 Relation between various forms of chalcopyrite, obtained by heating for one hour, and heating temperature

黄 鉄 鉱 の 現 出

360°C 以下の温度では全く認められないが、それ以上の温度になれば斑銅鉱中に黄鉄鉱物が現出して来る。その産状は Figs. 7B 及び 8A の如く、多くは径 40~120 μ 内外の小さい窪みの周辺部に長さ 4~30 μ 程度の粒状として産出するが、窪みに関係なく斑銅鉱中に粒状集合を呈して現出するものも少なくない。共に前記の銅藍反応縁附近に最も多く現われる傾向があり、この析出量は 440°C 以上で急に増加し、却つて析出黄銅鉱

Fig.9

A. Granular pyrite appeared by heating bornite(white) at 440° for one h
our. $\times 130$

B. Anisotropic bornite (dark gray) between covellite (dark, C) quartz (white) formed at 380°C for one hour. S, sulphur. $\times 130$

の量を減ずる。この黄鉄鉱様鉱物の反射顕微鏡下の性質は、

反射色 黄白色、等方性。

硬度 High, 黄銅鉱、斑銅鉱より遥かに硬い。

腐蝕試験 HNO_3 (1:1) で発泡し、蒸気で褐色するが、 KCN (20%), HCl (1:1), FeCl_3 (20%), HgCl_2 (sat.)¹⁾, KOH (sat.) では変化しない。

で、黄鉄鉱のそれと一致する。

なお黄鉄鉱の現出は斑銅鉱のみに限られず、斑銅鉱中に初生の塊状黄銅鉱が存在する場合、後者中または前者との境界部等に屢々黄鉄鉱の現出がみられる。この場合の黄鉄鉱の産状は上記と同様であるが 斑銅鉱中のそれより生成され易い傾向がある。

異方性斑銅鉱の生成

300°C以上の温度で赤褐色の一見斑銅鉱に極めてよく類似する鉱物が現われて来る。その反射顕微鏡的性質は、

反射多色性 赤褐色より淡紫褐色を経て灰褐色に変化する。

異方性 (直交=コル下) 灰黄色～暗紫褐色～青黄色に変化し、磁硫鉄鉱及び硫砒鉄鉱より遥かに強く、葉片状或は粒状の内部構造をあらわす。

硬度 周囲の普通の斑銅鉱と略々同一である。

腐蝕試験 HNO_3 (1:1) ; 発泡せず、多少濃赤褐色になる程度で殆んど変化ない。
 HCl (1:1) ; 変化なし。

KCl (20%) ; 褐色に変化する (普通の斑銅鉱の反応より弱い)。

FeCl_3 (20%) ; 徐々に濃赤褐色になるが、亀裂は生じない (普通の斑銅鉱の反応より弱い)。

KOH (sat.) ; 徐々に褐変する。併し顕著な反応ではない。

HgCl_2 (sat.) ; 殆んど変化ないが、長時間放置すれば褐赤色になる。

1) 長時間放置すれば徐々に褐変する。

等で、異方性が極めて強い点で普通の斑銅鉱と明かに異なるが、その他の性質は大略類似する。

この異方性鉱物は Figs. 7B 及び 9B における様に銅藍反応縁と斑銅鉱との境界部或はその附近の斑銅鉱¹⁾中に帯状(厚さ 8~25 μ), 25~80 μ 大の斑点状及び幅 4 μ 以下の細紐状等をなして現われ、時にその内部に黄銅鉱の薄葉を有する場合がある。

このほか 280°~360°C 以上の温度で灰白~灰黄色を呈する鉱物が上記斑銅鉱様鉱物と同様銅藍反応縁にともなつて現出する場合がある。これは直交ニコル下で橙褐色~褐赤色に変化する異方性を呈し、多くは幅 3~15 μ の紐状乃至帯状をなして現出する。この鉱物の本質については目下検討中で、今の処明かでない。

斑 銅 鑛 の 變 色

加熱により斑銅鉱自身変色する。即ち 120°~200°C 以上で多少淡色化し、280°~300°C 以上になれば淡灰褐色乃至淡灰紫色を呈する様になる。しかし異方性は示さない。

成 因 的 考 察

銅藍の生成 本実験によつて生成された銅藍は、1) 斑銅鉱周辺、硫黄との接触部に生成される。2) 硫黄を同封しないで斑銅鉱のみ加熱したときには生成されない。3) その生成量は温度及び加熱時間と共に増加する。等の事実から斑銅鉱と同封の硫黄融体との反応によつて生成されたと考える。しかしこの場合銅藍が生成されるにはその場所に於て Cu 分の添加濃集及び Fe 分の逸出分散等の拡散現象が起らなければならない。1937 年 Merwin 及び Lombard²⁾ は硫黄蒸気圧 455mm 下に於ける Cu—Fe—S 系の状態変化に関する実験中斑銅鉱の成分に相当する固溶体が 484°C 以下の温度で Cu_2FeS_3 と黄鉄鉱とに分裂し、更に 445°C 以下では Cu_5FeS_6 が黄鉄鉱と銅藍とに分解する現象を認めている。筆者の実験に於ける銅藍の生成も上記同様硫黄の作用による斑銅鉱の熱分解と解せられるもので、その機構としては斑銅鉱中の Cu, Fe 両原子の拡散運動を考えねばならない。

黄銅鑛の析出 この成因として固溶体の離溶または斑銅鉱の熱分解の 2 通りが考えられる。そのうち前者は上記した如く銅藍の生成に関係した斑銅鉱の部分が必然的に Fe 分にとんだ固溶体となり、Fe の量とその温度に於ける斑銅鉱の固溶度を超過する場合、過剰の Fe 分を黄銅鉱の形で析

1) 稀に斑銅鉱の内部にも現れレンズ状、粒状の析出黄銅鉱と共存する。

2) Merwin, H. E., Lombard, R. H. op. cit.

出することが考えられる。本実験に於ける黄銅鉱の産状が銅藍の生成と密接な関係があり、且つ筆者¹⁾のかつて実験した斑銅鉱—黄銅鉱固溶体の離溶産物と極めてよく類似すること等より考えれば、本実験により析出した黄銅鉱は上記の様な機構による離溶産物である疑が濃い。一方熱分解による方法とは上記の機構と関係なく、硫黄の影響で内部の斑銅鉱がそれより Fe 分にとむ黄銅鉱と、Cu 分にとむ輝銅鉱—斑銅鉱固溶体とに分裂する場合で、この可能性も一応考えられるが、これについては更に今後の検討が必要である。

黄鉄鉱の生成 前記した Merwin 及び Lombard の研究によつて実証された様に、硫黄の作用による斑銅鉱の分解で生じたものと考えられ、上記銅藍の生成と成因的に関係がある。この黄鉄鉱の現出するのは 360°C 以上の温度からで、それより低温では銅藍の生成にともなう余分の Fe 分は上記の如く離溶黄銅鉱の析出に費やされるが、440°C 以上になればこの黄銅鉱の量が急に減少し、これとは逆に黄鉄鉱の現出量が倍加して来、Merwin 及び Lombard のみとめた現象に近づく、なおこれと同様な成因による現象は筆者²⁾の実験した赤山鉱山産斑銅鉱及び大張鉱山産斑銅鉱の加熱実験中にも認められ、ともにその成因は斑銅鉱と共生する 2 次的銅藍より遊離した S の影響と考えている。

異方性斑銅礦物の現出 これと全く同様な鉱物は上記の赤山鉱山及び大張鉱山産斑銅鉱—黄銅鉱共生の加熱実験³⁾中、特に 2 次的銅藍が存在する場合にみとめられた。この鉱物の成因については明かでないが、これが本実験中銅藍と常に共存し、これと成因的に密接な関係があることから銅藍同様硫黄の影響下で生成されたこと丈は否定出来ない。この鉱物の組成及び生成条件については今後の研究が必要であるが、Murdoch⁴⁾の記載した orange bornite 或は Merwin 及び Lombard⁵⁾の合成した Cu_5FeS_6 に相当する可能性が強い。なお本邦に於ける天然産異方性斑銅鉱については 2,3 の記載⁶⁾がある。

要 約

上述の熔融硫黄中に於ける斑銅鉱の熱的变化を要約すれば

1) 120°C 以上で斑銅鉱は周囲の硫黄と反応してその周縁部に銅藍帯を

1) Sugaki, A. Sci. Rept. Tohoku-Univ., Ser. 3, 4, 19-28, 1951

2) 資木浅彦, 山江徳載: 岩鉱会誌 35, 65~73, 1951

3) Sugaki, A. Sci. Rept. Tohoku Univ. Ser. 3, 4, 185~193, 1953

4) Murdoch, J.: Microscopic determination of the opaqueness of minerals, 64, 1916

5) Merwin, H.E., Lombard, R. H., op. cit.

6) 中野長俊: 岩鉱会誌, 10, 178~182, 1933. 竹内常彦, 南部松夫; 東北大選鉱製錬彙報, 7, 133~136, 1951.

形成する。もしこの場合斑銅鉱中亀裂が存在する場合にはそれに沿って細脈状乃至網状を呈す銅藍の生成をみる。

2) 140°~450°C, 1hr. 加熱で斑銅鉱中に格子状, レンズ状, 滴状, 蠕虫状, 準細胞状及び懸滴状の黄銅鉱が析出する。そのうち格子状黄銅鉱は140°C~320°C, 1hr. 加熱で銅藍反応縁の近くに限って現われ, 滴状のそれは前者より高温の 240°~427°C, 1hr. 加熱で主として斑銅鉱の内部に現出, 一方レンズ状黄銅鉱は屢々2箇一対として析出し, これは高温または長時間加熱によつて滴状黄銅鉱に変化する。これら黄銅鉱の析出は銅藍の生成にともなつて形成された斑銅鉱—黄銅鉱固溶体の離溶現象である可能性が強い。

3) 300°C, 1hr. 以上の加熱で斑銅鉱様鉱物が主として銅藍反応縁と斑銅鉱との境界部に現出する。この鉱物の性質は略々斑銅鉱に類似するが, 異方性が極めて強い。

4) 360°C 以上の温度で斑銅鉱及び初生の塊状黄銅鉱中に黄鉄鉱が現出する。

等で, これらの現象と温度との関係を表示すれば,

の様である。以上の実験結果から

- 天然産鉱石鉱物のあるものは上記の様な熱分解によつて生成される可能性がある。
- 熱分解によつて生じた2次的固溶体の離溶は実験室丈ではなく地質学的現象にも起る可能性が濃い。

等のことが考えられ, 特に鉱床が火成岩の進入や後期の鉱化作用を蒙る様な場合に上記の様な現象を期待出来る。

擧筆するに当り, 本研究中御懇篤なる御指導を賜つた 渡辺万次郎教授並びに本実験に協力された, 山江徳蔵, 林高朗両学士に感謝の意を表する。なお本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費による。こゝに明記して謝意を表する。