研究報文

黄銅鉱に関する研究 (I)

黄銅鉱の加熱変化

Studies on chalcopyrite (I)

Transformation and dissociation of chalcopyrite
heated in argon atmosphere

島 敏 史 (Hiromi Shima)*

Abstract : Thermal transformation of chalcopyrite in argon atmosphere has been studied in temperature from 200° up to 1000°C, using the thermogravimetric, X-ray analyses and reflected microscopic examination.

Both of the thermogravimetric and differential thermal analyses curves suggest some endothermic reaction or transformation, as formerly recognized, at 540°-550°C. It was confirmed that this is a transformation of tetragonal chalcopyrite- α into cubic chalcopyrite- β . After the transformation into cubic chalcopyrite- β at 550°C, with separations of sulphure, chalcopyrite dissociates to bornite solid solution and pyrrhotite at about 850°C. The thermal dissociation process may be summarized as follows.

It is supposed that cubic chalcopyrite- β has about $\text{CuFeS}_{1.8}$ in chemical composition, and $a_0=10.60\text{\AA}$ which agrees with Hiller & Probsthain's values.

1. ま え が き

近年X線技術の進歩によつて種々の条件の下で鉱物種の決定が容易になるにしたがい、金属鉱床の成因を究める場合にも鉱石鉱物の物理化学的諸性質、相変化などの研究が次第に重要視されるようになってきた。特に Cu-Fe-S 系に属する鉱物は銅鉱石として極めて重要かつ鉱床に普遍的に産する鉱物であるため、外国においては勿論わが国においても竹内常彦、南部松夫、荻木浅彦等によつていままでに多くの研究がなされている。

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

(1962年1月28日受理)

しかし、なかでも最も重要な銅鉱石である黄銅鉱に関しては古来幾多の鉱物学的、あるいは鉱床学的研究がなされているにも拘らず、いまだ明らかにされた部分は非常に少なく、如何なる条件の下で現在各銅鉱床に例外なく認められる程安定に晶出するかについては全く解っていない。この最も普通にかつ多量に産出する黄銅鉱について基礎的な資料を得るべく筆者は2, 3の実験を試みているが、今回は黄銅鉱の解離過程および高温型 β 相黄銅鉱への変化につき考察を加えるためにアルゴン雰囲気中で行った加熱実験の結果を報告する。

黄銅鉱の加熱実験はすでにわが国において待場勇¹⁾竹内常彦、南部松夫²⁾等により行われ、前者は525~550°Cで加熱減量曲線に不連続点を認めており、後者はとくに不連続点こそ認めていないが脱硫量増加の割合に約550°Cで変化があることを指摘している。また山脇友治郎³⁾は窒素雰囲気中にて黄銅鉱の示差熱分析を行い550~560°Cに顕著な吸熱ピークを認めている。

外国でも古くはBorchert⁴⁾が黄銅鉱は550°C以上で再結晶すると記し、Ramdohr⁵⁾は高温で等軸晶系になることを、さらにFrueh⁶⁾は輝銅鉱と斑銅鉱と同様にorder-disorder転移が起りうることを予想した。また近年Hiller u. Probsthain⁷⁾は高温型の黄銅鉱 γ 相および β 相について詳細なX線的、鉱物学的研究を行っている。

2. 実験の装置、方法および試料

本実験では試料の酸化を防ぐためアルゴン雰囲気中で加熱を行ったが、その加熱装置の主な部分は第1図に示したとおりである。アルゴンは CaCl_2 , KOH , P_2O_5 および450°Cに加熱したCu-網を通して混入している H_2O , CO_2 , O_2 をあらかじめ除いて

第1図 アルゴン雰囲気中加熱装置

- (1) アルゴンポンプ, (2) トラップ, (3) オリフィース流量計, (4) CaCl_2 管, (5) KOH 管, (6) P_2O_5 管, (7) 脱酸剤(450°C Cu 網), (8) CaCl_2 管, (9) P_2O_5 管, (10) 電気炉, (11) 反応管, (12) 真空ポンプ

から反応管に送つたが、この反応管は内径 24mm、長さ 360mm の透明石英管で、その内部に石英ガラス製の試料ボートを置けば、すぐ上部に測温用ならびに千野式自動温度調節装置用の Pt-PtRh 13% 熱電対の温接点が位置するようになっている。

この反応管中に試料を入れアルゴン雰囲気置換した後加熱したが、その間反応管中に 10~20cm³/min の速度でアルゴンを流しつづけた。加熱温度は 200~1000°C で、加熱後の試料については次の 3 種の実験を行った。

- 1) 加熱減量測定
- 2) 粉末 X 線の実験
- 3) 反射顕微鏡的観察

加熱減量測定と X 線の実験には -200mesh の粉末試料を用い、所定温度で原則として 2 時間加熱したのちできるだけ急冷を行つたが、検鏡実験では主として 5mm 程度の小塊状試料を用い種々の速度で徐冷した。

本実験に供した試料の黄銅鉱は秋田県宮田又鉱山、新髓 L2 より採集せるもので、可能な限り純粋な黄銅鉱を容易に選別し得るように、四面体単結晶あるいは双晶体として美品をなすものに限り使用した。その産状は砂川一郎⁸⁾ が詳細に観察し記載報告されている舟打鉱山のものとよく一致しており、晶洞内の壁面に水晶、方解石と共生する。この黄銅鉱の研磨面は鏡下にて一様な光沢と色彩を有し、結晶粒界は認められないが、きわめて稀に単結晶内部に微細な孔隙と黄鉄鉱らしき鉱物が認められることがあるので、破碎後、双眼顕微鏡で選別を行い実験に供した。

第 1 表 黄銅鉱の加熱減量および推定化学組成

温 度 (°C)	加熱減量 (%)	硫黄の減量 (%)*	x 値**
200	0.23	0.66	1.99
300	0.34	0.97	1.98
400	0.47	1.35	1.97
430	0.51	1.46	1.97
450	0.61	1.75	1.96
500	0.73	2.09	1.95
520	0.81	2.32	1.95
540	1.87	5.35	1.90
550	2.66	7.61	1.87
575	2.94	8.36	1.83
600	3.34	9.56	1.81
650	3.99	11.42	1.77
700	4.42	12.65	1.74
750	5.04	14.42	1.71
800	5.75	16.46	1.67
850	6.34	18.15	1.64
900	6.87	19.66	1.61
950	7.25	20.75	1.58
975	7.71	22.07	1.56
1000	7.73	22.12	1.56

* 遊離硫黄量/黄銅鉱中の硫黄量 × 100

** 加熱減量より算出した推定化学組成 CuFeS_x の x 値

3. 加熱による重量変化

加熱のため黄銅鉱から遊離する硫黄量を完全に定量することは非常に困難であるが、試料の加熱減量と遊離硫黄量がほぼ一致することは、待場勇¹⁾がすでに確かめているのでこれを精密に測定した。測定結果およびこれより算出される脱硫量と加熱後の試料の推定化学組成を第1表に示し、さらに減量曲線を第2図に示した。

第2図 黄銅鉱の加熱減量曲線

第3図 黄銅鉱の D.T.A. 曲線および比熱測定曲線

- A : アルゴン雰囲気中 D.T.A. 曲線
(宮田又鉦山産)
B : 窒素雰囲気中 D.T.A. 曲線
(万蔵鉦山産, 山脇原図)
C : アルゴン雰囲気中比熱測定曲線
(宮田又鉦山産)

加熱減量曲線は 540～550°C にて著しい不連続を示すが、この点についてはすでに多くの研究者により指摘されている。また今回、宮田又鉦山産黄銅鉱について行つたアルゴン雰囲気中での示差熱分析曲線および比熱測定曲線* を第3図に示したが、両者とも 550°C 附近に顕著な吸熱ピークが認められ、当然この温度で黄銅鉱は多量の潜熱を必要とする相転移、結晶構造変化、あるいは解離反応が起ることを暗示している。

550°C にて約 8% 弱の硫黄を遊離した後、温度の上

* 富士製鉄室蘭研究所林高朗氏の御厚意による

昇と共に加熱減量は 1.2%/100°C, 硫黄の減量は 3.2%/100°C の割合で増加し, 減量 7.71%, 約 22% の硫黄を失って 975°C で熔融する。この熔融温度は合成実験による Schlegel u. Schüller⁹⁾ の平衡状態図の値とよく一致する。

4. 加熱による X 線 的 変 化

200~1000°C の温度で加熱し急冷した粉末試料の各々について Geigerflex を用いて

第4図 加熱黄銅鉱の粉末X線廻折曲線

A 宮田又鉦山産黄銅鉱 C β相黄銅鉱
F 明又鉦山産閃亜鉛鉱

粉末法X線廻折を行つたが、 2θ が 32° から 78° までの廻折曲線の主なものを第4図に示した。

500°C まではピークの位置にごく僅かの移動が認められるほか変化はないが、 $540\sim 550^\circ\text{C}$ ではすべてのピークの 2θ が小さくなり、しかも (220) と (204) のピークの強度が逆転する(第4図B)。さらに 600°C に達すると (204) のピークは完全に消え、また (033) のピークも消失して閃亜鉛鉱の廻折曲線とまったく一致する(第4図, C, F)。黄銅鉱の結晶構造に関しては Pauling & Brockway¹⁰⁾ あるいは 神津淑祐等¹¹⁾ の研究があるが、いづれも閃亜鉛鉱型結晶構造に基礎をおいていることはよく知られている。すなわち Zn 原子の占める位置を Cu, Fe 原子が占めているため、黄銅鉱は 1.0 あるいは 2.0 に極めて近い軸率をもつた正方晶系に属するものと考えられているが、加熱により粉末X線廻折曲線が閃亜鉛鉱のそれと一致することは、等軸晶系への転移が十分予想される。

第2表 加熱黄銅鉱の格子恒数

加熱温度($^\circ\text{C}$)	a_0 (Å)	c_0 (Å)
0	5.29_4	10.45_9
300	5.29_4	10.45_2
450	5.29_4	10.44_7
500	5.29_4	10.44_8
540	5.29_9	10.48_0
550	5.29_4	10.54_0
600	5.29_8	10.58_8
800	5.29_9	10.61_0

加熱黄銅鉱の各回折ピークに Pauling 等¹⁰⁾ の結晶構造による 正方晶系としての指数をつけ、格子恒数を計算すると第2表の如くなり、また a_0 と $c_0/2$ の変化を同時に図示すると第5図のようになる。図に明らかなように c_0 の値は 540°C から急激に大きくなり、 $c_0/2$ は 600°C では 5.29_4Å の値を示し a_0 の 5.29_8Å とほとんど一致する。以後 800°C まで a_0 と $c_0/2$ はほぼ一致したままであり、これ

は黄銅鉱が 550°C 以上では cubic phase を示すことをあらわす。この phase は当然 Hiller u. Probst⁷⁾ の報告にある β -Kupferkies であろうと思われ、彼等が β -Kupferkies に与えている格子恒数値 $a_0=10.60\text{Å}$ と筆者の求めた値 $a_0=5.30\text{Å}$ あるいは 10.60Å とはよく一致している。粉末法以外の方法、あるいは高温状態でのX線解析

第5図 加熱黄銅鉱の格子恒数変化

を行い得なかつたので、より詳細な結晶構造の考察をすることができず、また Hiller 等の γ -phase については確かめ得なかつた。

850°C では黄銅鉱のピークは幾分弱くなり、斑銅鉱および磁硫鉄鉱のピークが現れはじめ、900°C ではこれらがかなり強く明瞭に現れてくる(第4図D)。970°C に達し熔融する寸前になると試料は鏡下でほとんどが磁硫鉄鉱と斑銅鉱からなつてることが観察されるのに、X 線廻折曲線では前者のピークのみ強く、後者のピークはそのわりにあまり顕著でない(第4図E)。これは黄銅鉱の脱硫熱解離によりもたらされた斑銅鉱が、 Cu_5FeS_4 という化学組成をもつものではなく、結晶度のより低い複雑な固溶体であるためと思われる。

5. 加熱黄銅鉱の顕微鏡的観察

加熱急冷した粉末黄銅鉱試料を反射顕微鏡下で観察すると、800°C までは完全に均一相を呈し、たゞその反射色が高温になるにつれ褐色味を増すのみである。しかし 850°C をこえると、X 線廻折曲線に磁硫鉄鉱と斑銅鉱のピークがあらわれはじめたように、もはや均一ではなく、両者の析出が認められ、950°C ではすでに試料の約 2/3 が磁硫鉄鉱と斑銅鉱になつてゐる。これらの鉱物はその組織から離溶産物とは考えられず、むしろこの温度と化学組成では高温型と思われる cubic phase の β 相黄銅鉱ですら不安定

第3表 加熱黄銅鉱の反射顕微鏡的観察

加熱温度 (°C)	試料の色	主な鏡下の組織	共生鉱物	加熱急冷して 粉末試料
500	オリーブ綠色	均 一	α 相黄銅鉱	均 一
550	"	平行縞状、島 状、 くもの巣状	α 相黄銅鉱 β 相黄銅鉱、斑銅鉱	" } 反射色 灰褐色味を 加える
600	茶オリーブ色	平行格子状、蠕虫状	α 相黄銅鉱 β 相黄銅鉱	
650	"	(レンズ状) ~均 一	β 相黄銅鉱 (α 相黄銅鉱)	"
700	"	均 一	β 相黄銅鉱	" } 反射色 肌色
750	"	殆んど均一	β 相黄銅鉱 (斑銅鉱)	
800	"	環 状、葉片状	黄銅鉱、斑銅鉱	
850	焦 茶 色	環 状、塊 状	黄銅鉱、斑銅鉱 金属銅、(輝銅鉱)	斑銅鉱、磁硫鉄鉱 が析出
900	"	不規則塊状	黄銅鉱、斑銅鉱、磁硫 鉄鉱、金属銅(輝銅鉱)	1/2~1/3 が両者 になってしまう
950	黒 茶 色	"	"	殆んど全部が 斑銅鉱、磁硫鉄鉱

で、上記2鉱物に解離し始めたものであろう。975°Cにて熔融した試料を少し時間をかけて冷却すると、文象構造をなした斑銅鉱と磁硫鉄鉱とに分離し、黄銅鉱はその量きわめて少なく、冷却の際に斑銅鉱中に再析出しているのが認められる。

黄銅鉱の熱解離過程をより詳細に考察するために、5mm程度の小塊状試料を加熱後、種々の速度で徐冷して検鏡したが、その結果の概要は第3表に示した。この加熱徐冷体には2, 3めずらしい離溶組織が認められ、現在なお検討中であるので後に稿を改める予定であるが、次にその概略をごく簡単にのべる。

550°C以下の加熱試料は鏡下において全く均一で加熱前と変化がない。しかし550°Cでは一見均一相らしく見えるが、注意深く観察すると、試料の周辺部では普通の黄銅鉱の中に平行縞状乃至レンズ状の離溶組織をなして新しい相が認められる。この新しい相はしばらく放置すると白色味を帯び、普通の黄銅鉱と区別しやすくなる。試料の中心部ではこの相は三角形乃至四角形島状をなし、その内部にさらに規則正しい斑銅鉱葉片を離溶している。600°Cではこの新しい相の量が増し、その中に普通の黄銅鉱が格子状に離溶している。

650°Cを経て700°Cに至ると加熱黄銅鉱は完全に新しい相のみとなり、再び均一相を呈し、約15時間かけて徐冷を行つても離溶現象を認めることはできない。この普通の黄銅鉱よりやや硫黄の少ない状態で安定相として存在するものが、 β 相黄銅鉱であろうと考えられる。800°C~850°Cでは再び均一相ではなく、非常に興味ある環状あるいは葉片状の斑銅鉱を離溶析出する。

しかし900°C以上ではもはや格子状、葉片状等の離溶を思わせる組織は見られず、不規則塊状の斑銅鉱および磁硫鉄鉱が現れるが、これは黄銅鉱の解離によるものであろう。

以上加熱黄銅鉱の鏡下における観察をごく簡単に述べたが、粉末試料と小塊状試料との場合では約100°C程度の温度のずれがあり、後者での700°C加熱試料は前者における600°C程度の加熱試料に相当すると思われる。こころみに5mm程度の小塊状試料を600°Cにて12時間加熱すると、均一な β 相が得られた。結局塊状試料は2時間の加熱では十分に脱硫が進まず、二者の温度にずれが生じたものであろう。

6. β 相黄銅鉱について

前述のとおり、黄銅鉱を中性雰囲気中で加熱した場合、約550°Cでcubic phaseの β 相に変化することは明らかである。今回の実験では小塊状黄銅鉱を700°Cで加熱徐冷したときに、全く離溶現象を示さず均一相を呈したのも、および粉末試料の600°C加熱体が β 相黄銅鉱に相当すると考えられ、脱硫反応が十分であれば550~600°Cでこれは安定相として平衡を保つと思われる。 β 相黄銅鉱を形成するためには、本実験より推察すれば重量百分率で約3%、黄銅鉱中のS量の約9%が遊離しなければならず、したがってこの化学式はおよそ $\text{Cu Fe S}_{1.8}$ 程度と考えられるが、この値はHiller u. Probsthain等が β -Kupferkiesに与えた $\text{Cu}_{17+x}\text{Fe}_{17+x}\text{S}_{32}$ ($x \approx 0.6$)の式とはよく一致する。

β 相黄銅鉱が安定であるための条件が、温度にあるのかあるいは成分にあるのかを確かめるため、現在実験を継続中で後に報告する予定であるが、dead spaceを小さくした封入石英管中で加熱した場合には、700°Cでも β 相への完全な転移が認められないようで

あり、成分の条件が優先するのではないかと予想される。したがって厳密にはこの β 相は黄銅鉱 Cu Fe S_2 の同質異像とは云えず、 550°C における β 相への変化は転移よりむしろ一種の解離現象で、不可逆的なものであろう。しかし β 相と考えている $\text{Cu Fe S}_{1.8}$ は Merwin & Lombard¹²⁾ のいう chalcopyrite mixed crystal area, あるいは Schlegel u. Schüller⁹⁾ の平衡図にある Kupferkies-b, $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ を含む三角形の Kupferkies Gebiet の範囲内に含まれるので、黄銅鉱の 1 つの相と呼ぶことは問題がないと考える。

β 相黄銅鉱の粉末 X 線廻折像は普通の黄銅鉱 (α 相) のそれと明瞭に区別される。すなわち α 相黄銅鉱の (204) および (033) の反射が全く認められず、閃亜鉛鉱の廻折像と類似する。また計算により求めた格子定数値の a_0 と $c_0/2$ が 550°C 以上ではほぼ一致することから、等軸晶系に属するものと考えられ、その場合、 a_0 は $5.30\text{\AA}$ あるいは $10.60\text{\AA}$ である。

β 相黄銅鉱は空気中では非常にさびやすく、鏡下にて詳しく観察することはかなり困難である。研磨直後は勿論等方性であるが、すぐに研磨面がさびて見かけ上異方性にみえることが多く、色は α 相黄銅鉱よりやや肌色味を帯びているが、すぐ白っぽい感じになり、放置するとさらに灰褐色を帯び不均一となる。硬度は α 相黄銅鉱とほとんど同じである。

$550^\circ\sim 650^\circ\text{C}$ 加熱徐冷試料に認められた離溶共生組織から考え、 $\text{Cu Fe S}_{1.94}\sim\text{Cu Fe S}_{1.8}$ の間では α, β の 2 相は高温で固溶しているものと思われる。

7. 黄銅鉱の熱解離について

最後に本実験の結果から考えられる黄銅鉱の解離経過について述べる。

黄銅鉱は中性雰囲気中で加熱すると、約 550°C でその硫黄の約 9% 弱を遊離して等軸晶系に属する β 相黄銅鉱になるが、さらに温度が高くなると、なお硫黄を遊離しつつ Cu および Fe のより多い固溶体を形成し、連続的にその化学組成を変化させて行く。そして 850°C 近くなり試料の加熱減量が 6% を超えると、もはや黄銅鉱固溶体として存在することができず、斑銅鉱と磁硫鉄鉱に解離していくものと考えられる。Schlegel u. Schüller⁹⁾ の高温における Cu-Fe-S 平衡図、あるいは Yund & Kullerud¹³⁾ の 700°C における平衡図に、本実験の加熱脱硫による黄銅鉱の成分変化を記入すると、いずれも斑銅鉱と磁硫鉄鉱が安定に共存する領域へと進路をとることは、十分これを裏づけるものであろう。

結局、本実験の範囲では、 850°C 以上で最後には固相のまま上記二者に解離することが推定され、この解離反応式を一応実験推定式として単純化してあらわせば次のようになる。

ただしこの反応が起る場合には、黄銅鉱はすでに相当量の硫黄を失っているため、 Cu FeS_2 ではなく、本当の反応式はより複雑なものであるに違いない。

黄銅鉱の解離により生じた斑銅鉱は Cu_5FeS_4 と Cu_4FeS_3 との間の種々の組成をもつ固溶体と推察される。 Cu_4FeS_3 に関しては、いまだ天然にその産出が報告されていない

が, Merwin & Lombard¹²⁾ あるいは Schlegel u. Schüller⁹⁾ 等により, Cu-Fe-S 系の実験の際にその存在が確認されているもので, 斑銅鉱固溶体の 1 端成分をあらわすと考えられている。

黄銅鉱は斑銅鉱と磁硫鉄鉱に解離した後, 975°C にてその硫黄の約 22% を遊離して熔融する。

以上述べた黄銅鉱の解離過程を総括するとつぎのように模式化される。

8. ま と め

1) 黄銅鉱の加熱変化, とくに β 相黄銅鉱の問題および解離経過を観察するため, アルゴン雰囲気中にて加熱実験を行った。

2) 加熱減量曲線は 540~550°C で著しい不連続, D.T.A 曲線は 550°C で著しい吸熱ピークを示した。

3) この温度における変化は正方晶系の黄銅鉱から等軸晶系の β 相黄銅鉱への相転移である。

4) β 相黄銅鉱は普通の黄銅鉱より硫黄が少し少なく $\text{CuFeS}_{1.8}$ 程度の化学組成をもつものと考えられる。X線粉末廻折像は普通の黄銅鉱のそれと明らかに異り, (204) (033) 等のピークが認められず, 閃亜鉛鉱の廻折像に類似する。また β 相黄銅鉱は等軸晶系に属し, a_0 は 10.60 Å あるいは 5.30 Å である。

5) β 相黄銅鉱はさらに温度の上昇にともない, 硫黄を遊離しつつその成分を連続的に変化させるが, 約 850°C で固相のまゝ斑銅鉱固溶体と磁硫鉄鉱に解離し始める。

6) その後, 黄銅鉱加熱試料は 975°C にて加熱減量 7.71%, 約 22% の硫黄を失って熔融する。

7) β 相黄銅鉱が 550°C 以上, $\text{CuFeS}_{1.8}$ 程度で安定な相であることは明らかであるが, この安定の条件が温度にあるのか成分にあるのかはいまだ問題があり現在実験を継続中である。

最後に, この研究を行うにあたり終始懇切なる御指導を賜った竹内常彦教授, 山岡一雄助教授, 選鉱製錬研究所の南部松夫教授, 岡田広吉助教授に深く謝意を表する。また種々有益なる御示唆を頂いた山口大学の荻木浅彦教授, 本試料の示差熱分析をして下さった富士製鉄室蘭研究所の林高朗氏, 試料採集に御協力頂いた新鉱発株式会社宮田又敏業所の小久間信一所長, 水戸氏の御厚意を心より感謝する。

引 用 文 献

- 1) 待場 勇, 黄銅鉱の熱的研究, 岩鉱, 15, 161-171, 1936.

- 2) 竹内常彦, 南部松夫, 硫化金属鉱石の研究 I, II, 選研彙報, **4**, 74-88, 1948, **6**, 47-54, 1950.
- 3) 山脇友治郎, 硫化金属鉱物の示差熱分析, 東北大学学位論文, 1958.
- 4) Borchert, H., Über Entmischungen in System Cu-Fe-S und ihre Bedeutung als geologische Thermometer, Chem. d. Erde, **9**, 145-172, 1934.
- 5) Ramdohr, P., Die Erzminerale und ihre Verwachsung, 1950.
- 6) Frueh, A. J., An extension of the "difference Patterson" to facilitate the solution of order-disorder problems, Acta Crystal., **6**, 454-456, 1953.
- 7) Hiller, J. E., Probsthain, K., Thermische und röntgenographische Untersuchungen an Kupferkies, z. Krist., **108**, 108-129, 1957.
- 8) 砂川一郎, 所謂三角式黄銅鉱について, 地調月報, **2**, 253-267, 1951.
- 9) Schlegel, H., Schüller, A., Das Zustandsbild Kupfer-Eisen-Schwefel, Met. Kunde, **42**, 421-423, 1952.
- 10) Pauling, L., Brockway, L. O., The crystal structure of chalcopyrite. CuFeS_2 , Z. Krist. **82**, 188-194, 1932.
- 11) 神津淑祐, 高根勝利, 北見 靖, 荒川産三角黄銅鉱の結晶構造, 岩鉱, **12**, 1-14, 1934.
- 12) Merwin, H. E., Lombard, R. H., System Cu-Fe-S, Econ. Geol., **32**, 203-284, 1937.
- 13) Yund, R. A., Kullerud, G., The Cu-Fe-S system, Ann. Rept. Geophys. Lab., 111-114, 1959-60.