Tetrahedrite の組成, 結晶構造及び相関係

Composition, crystal structure and phase relations of tetrahedrite

達 家 清 明 (Kiyooki Tatsuka)*

森 本 信 男 (Nobuo Morimoto)**

1. はじめに

天然に産出する tetrahedrite—tennantite 系鉱物の化学組成については古くから研究され多くの人々によって分析されて来たが, 初期のものは信頼性に乏しくその理想化学式が Cu_3SbS_3 か $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3.25}$ かそれとも Cu_3SbS_4 かという点についてさえはっきりしていなかった。正確な分析値が得られるようになり, 結晶構造が明らかになるに至ってその理想化学式は $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($\text{Cu}_3\text{SbS}_{3.25}$) とされ, 一応は受入れられて来たようである。しかしながら最近になってその組成及び結晶構造には誤りがあり, その理想化学式はやはり Cu_3SbS_3 であるとする報告や, 又 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}$ ($x \geq 0$) という報告もあり, 未だ論点となっている。しかし天然のもののように Fe, Zn 及び As などが含まれるものと, そうでなく合成のもののように Cu, Sb 及び S のみからなる場合とでは自から話は別であるという点には注意が必要である。

合成による相関係の研究も古くから行なわれて来たが, 近年における合成方法の進歩によって Cu-Sb-S 系の tetrahedrite の相関係も次第に明らかになりつつある。しかしその低温における相関係は極めて複雑で不明の点も多い。出現する相の結晶構造の研究も, その相転移, 分解などについての反応論的な取扱いと関連して今後の課題である。更に天然の tetrahedrite に対応する Ag, Fe 及び Zn などを含む多成分系の tetrahedrite の相関係も殆ど知られていない。tetrahedrite における Fe 及び Zn の共存は,

*大阪税関分析室

**大阪大学産業科学研究所

その安定性と大いに関係があるが、それらの原子が結晶構造中においてどのような位置をしめるかも興味あるところである。

この綜説では、最初に結晶構造、ついで天然のものの組成、最後に合成及び相関係について述べる。

2. Tetrahedrite 系鉱物の結晶構造

tetrahedrite 系鉱物の結晶構造は最初に Machatschki (1928 a) によってその化学式を $(\text{Cu, Fe, Zn})_3(\text{Sb, As})\text{S}_3$ として決定された。空間群は $I43m$ ，単位格子中に8個の化学単位を含むものとした。Wyckoff の Crystal Structure Vol. 2 (1951) にはこの結晶構造が示されている。tetrahedrite 鉱物の分析値は、その化学式よりも過剰に硫黄を含んでいたが、彼は後の論文(1928 b)でこの過剰に含まれる硫黄は、tetrahedrite 構造では欠けているが、この構造を導くためのものとなった閃亜鉛鉱構造において本来存在した位置に入るものとした。

ついで Pauling と Neuman (1934) によって binnite, $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ について測定した18の反射からその結晶構造が決定された(第1図)。Binniteについては信頼出来る分析値がなかったので、13個の tetrahedrite 鉱

第1図 Paulingによって示された Tennantite の結晶構造³⁾
単位格子の $\frac{1}{2}$ (前半分)を示す S(2) は000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ の硫黄。

物についての Kretschmer (1911) の分析値からその理想式を $(\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ，ただし $\text{Cu}=\text{Cu}'+\text{Ag}'$ ， $\text{Zn}=\text{Zn}''+\text{Fe}''$ 及び $\text{Sb}=\text{Sb}'''+\text{As}'''+\text{Bi}'''$

とした。単位格子中には2化学単位が含まれ, 余分の2個の硫黄は Machatschki (1928 a) がはじめ示唆したのと同じ位置, 000, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$ に入れた。座標値はその後の研究で得られたものと一緒に第1表にあげた。

第1表 Binnite と Tetrahedrite との原子位置の比較

原子	等価点	パラメーター	Binnite Pauling and Neuman (1934)	Binnite Wuensch, Takéuchi and Nowacki (1966)	Binnite Koto and Nowacki (1971)	Tetrahedrite Wuensch (1964)	Sphalerite arrangement
Cu(1)	12d	x	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$	y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
		z	0	0	0	0	0
Cu(2)	12e	x	0.225	0.2154 ± 0.0008	0.2159 ± 0.0016	0.2150 ± 0.0005	0.200
	$\bar{x}00$	y	0	0	0	0	0
		z	0	0	0	0	0
S(1)	24g	x	0.122	0.1206 ± 0.0005	0.1199 ± 0.0009	0.1152 ± 0.0003	0.119
	$\bar{x}\bar{x}\bar{x}$	y	0.122	0.1206 ± 0.0005	0.1199 ± 0.0009	0.1152 ± 0.0003	0.119
		z	0.363	0.3555 ± 0.0007	0.3558 ± 0.0011	0.3609 ± 0.0005	0.351
S(2)	2a	x	0	0	—	0	0
	$\bar{x}00$	y	0	0	—	0	0
		z	0	0	—	0	0
As _{0.85} Sb _{0.15} 或はSb	8c	x	0.255	0.2605 ± 0.0004	0.2610 ± 0.0005	0.2682 ± 0.0001	0.260
	$\bar{x}\bar{x}\bar{x}$	y	0.255	0.2605 ± 0.0004	0.2610 ± 0.0005	0.2682 ± 0.0001	0.260
		z	0.255	0.2605 ± 0.0004	0.2610 ± 0.0005	0.2682 ± 0.0001	0.260

それ以後この結晶構造は一般に受入れられて来たようである。1964年に至って Wuensch は tetrahedrite についての従来の分析値を検討しその理

想化学式を $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ として、カウンター法で強度を測定し、最小 2 乗法で結晶構造を決めた。R 因子 3.9% という良好な結果を得たが、本質的には Pauling の binnite について得た構造と同じである。ただ Machatchki が余分の硫黄が入るであろうと考えた $7\frac{1}{8}1\frac{1}{8}1\frac{1}{8}$ の位置には電子密度の高いところは認められなかったと述べている。

Wuensch, Takéuchi 及び Nowacki (1966) によって binnite の結晶構造の精密化が行なわれた。先にカウンターデータを用いて tetrahedrite について行なった結果と比較するために photographically recorded data が用いられた。その結果 R 因子は Pauling のモデルでの 23.9% から 7.2% まで良くなったがその精度はカウンター法には及ばなかった。

Belov と Pobedinskaya (1969) は量子化学的考察から、銅は硫化物(硫塩)において 2 配位もしくは 4 配位をとり、3 配位をとることが出来ないという立場から、Pauling が binnite の結晶構造の決定において、000 と $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ に 2 個余分に硫黄を入れたのは誤りであるとした。この余分に入れた硫黄は 6 個の銅と共有結合するというあり得ない様な構造となっていると述べ、更に Wuensch, Takéuchi 及び Nowacki (1966) が binnite についての結晶構造の精密化を行なった時の電子密度図では、この硫黄に対応する部分の電子密度は他のものよりも弱くなっているということなどから、000 と $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ に入れた硫黄は余分であってとり除く方が合理的で、tetrahedrite の理想式は $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 = 2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}$) と元に戻すべきであるとし、その配位の関係は第 2 図に示すようなものであると述べ

第 2 図 a) $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の Pauling の model における 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ の S(2) 硫黄 (中心の球) と 6 個の 3 配位の銅 (小さい丸) の作る三角形。三角形の残りの頂点に S(1) 硫黄が配位。
b) $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ の Belov の model における a) と同じ位置での配置。中心に硫黄がないので、銅原子は中央に集まり、それぞれの三角形の外向の頂点に 2 個の硫黄が配位。

ている。

銅及び銀のような B-subgroup metal においては triangle coordination (sp^2 混成で説明される) は稀であるがしかし、例えば chalcocite, Cu_2S (Wuensch 及び Buerger, 1963) とか anilite, Cu_7S_4 (Koto 及び Morimoto, 1970) においてはその様な結合が実際にみられる。量子化学的立場のみから結晶構造の妥当性が云々出来るかどうか問題のあるところである。

更に Avilov, Imamov 及び Muradyan (1970) は蒸着によって岩塩板上に作った tetrahedrite フィルムについての電子線回折から得られた結果は、その化学組成が、 Cu_3SbS_3 であることを示しており、Pauling の結晶構造から 2 個硫黄を除くべきであると Belov の考え方を支持した。しかし私も (Tatsuka 及び Morimoto, 1973a) の合成実験から得られた格子定数と組成との関係と対比する限りでは、彼等の得た tetrahedrite の格子定数が 10.24 Å というのは Cu_3SbS_3 の組成のものではなくて、むしろ $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ に近い組成のものであらうと考えられる。

Koto (Edenharter, Koto 及び Nowacki, 1971) は Belov と Pobedinskaya (1969) によって提案された tetrahedrite の“古い”化学式 $Cu_{12}Sb_4S_{12}$ と“新しい”化学式 $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ のいずれが正しいかについて構造解析の立場から検討した。Wuensch, Takéuchi 及び Nowacki (1966) らによって binnite について得られた強度と、 $Cu_{12}As_4S_{12}$ と $Cu_{12}As_3S_{13}$ とについて同じ座標値と異方性熱因子を用いて full-matrix least square 法で精密化を行ない、前者に対して R 因子 7.2%, 後者では 14.8% を得ている。原点における 3 次元フーリエ合成及びディファレンシャルフーリエ合成の結果は 13 個の硫黄原子についてその差は殆どなく、原点に硫黄原子が存在するものとした。しかし平均的な最小 2 乗法ではこのような点での占有度を正確に求めることは出来ないという理由でその化学式は $Cu_{12}Sb_4S_{13-r}$ ($r \geq 0$) であるかも知れないと報告している。

以上の研究結果から tetrahedrite 系鉱物の結晶構造は Paulnig と Neuman (1934) によって提案されたものが本質的に正しいと云える。

3. 天然の tetrahedrite 系鉱物の組成

tetrahedrite の組成分析には従来の化学分析や発光分光分析に加えて最近では EPMA による分析データも次第に多くみられるようになって来た。

EPMA 分析では1つのグレイン中での組成分布なども知ることが出来るので有効であるが、測定上色々と問題もあるようである。

Pauling と Neuman (1931) はその結晶構造の決定に際して Kretschmer (1911) の分析した tetrahedrite 系鉱物13個の分析値から $(\text{As}, \text{Sb}) = 1$ として各元素の比を求め $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Zn}) = 3.01$, 標準偏差 0.032, 及び $\text{S} = 3.24$, 標準偏差 0.066 なる値を得てその理想式を $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi})_4\text{S}_{13}$ とした。

Takéuchi (1969, 1971) は tetrahedrite-tennantite 系固溶体鉱物についての従来の分析値を統計的に処理して、これらの鉱物の化学組成が化学量論を満足する化学式 $\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$ に非常に近いものであると報告している。

G. Springer (1939) は EPMA によって世界各地から産した組成の様々な各種の tetrahedrite 系鉱物の分析を詳細にかつ注意深く行なった。その結果組成は一般式として $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Hg})_3(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Te})\text{S}_{3.25}$ で示されるが、大多数の tetrahedrite ではその化学式は $(\text{Cu}, \text{Ag})_{2.50}(\text{Fe}, \text{Zn})_{0.5}(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_{3.25}$ で示されると結論した。そして従来その結晶構造と関連して問題であった硫黄が3か3.25かそれとも4であるかという点についても明確に3.25であると述べている。更に4つの頂点に $(\text{Cu}, \text{Ag})_{2.50}\text{Zn}_{0.50}\text{SbS}_{3.25}$, $(\text{Cu}, \text{Ag})_{2.50}\text{Fe}_{0.50}\text{SbS}_{3.25}$, $(\text{Cu}, \text{Ag})_{2.50}\text{Zn}_{0.50}\text{AsS}_{3.25}$ 及び $(\text{Cu}, \text{Ag})_{3.50}\text{Fe}_{0.50}\text{AsS}_{3.25}$ の組成をもつ正方形の座標に、それらの分析結果をプロットした図を示した(第3図)。この図で特に注目されるのは、1つの polish mount の中でも、Fe と Zn, Sb と As の比に可成り大きい変動のあることである。更に zonal structure がしばしばみられるということや、Butta, Montana 産のテルルを含む tetrahedrite では詳細な分析の結果、一つの polish mount 中に組成の異なる2種の tetrahedrite を含んでいることを明らかにしている。その他 Hg, Te 及び V などを比較的多量に含むものの分析値も示している。

山岡 (1969) は黒鉱鉱床の tetrahedrite-tennantite 系鉱物について EPMA 分析を行ない As と Sb とは $\text{As}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}$ から $\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ まで変化し、銀は tennantite よりも tetrahedrite に多く含まれる。顕微鏡的には homogeneous は grain でも、EPMA ではしばしば2相共存であると報告している。

第3図 $(\text{Cu,Ag})_{2.50}(\text{Fe,Zn})_{0.50}(\text{As,Sb})_{1.00}$ の組成の tetrahedrite を Fe と Zn 及び As と Sb との交換の程度に従って正方形の座標にプロットしたもの。

点線で囲まれた中の × は産地毎に、一つの Polish mount 中での組成のばらつきを示す。

Yui (1971) は本邦の黒鉱鉱床、浅熱水鉱脈 (Epithermal gold silver quartz Vein) 及び含銅硫化鉄鉱々床などに見出される tetrahedrite-tennantite 系鉱物について EPMA 分析を行ない、100 μ 程度の大きさの grain のもので顕微鏡的に homogeneous であるものでも、EPMA では heterogeneous である。そして EPMA で homogeneous な area の形は zonal structure や exsolution の様に規則的なものでなく不規則であるとしたが、その理由は明らかでなく更に研究を要すると述べている。

また Nishiwaki, Matsukuma 及び Urashima らも gold-silver vein 中の tetrahedrite 系鉱物について、EPMA で定量分析を行ない、明らかに 2 相共存することを示した。

最近 Shimada と Hirowatari (1972) は対州しげくま鉱山産の銀を含む

tetrahedrite について EPMA による分析を行ないその化学組成は $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ に近いものであるとしたが、硫黄についての実測値は著者らもいう通り可成り低い値となっている。銀含量 3.5~23.8% のものについて格子定数 (a_0) と Ag atomic% [Ag] との間には $a_0 = 10.393 + 0.0128 [\text{Ag}]$ なる関係があると報告している。

4. tetrahedrite の合成と相関係

天然に産出する硫化物や硫酸塩を合成によって得ようという試みは可成り古くからある。合成方法、合成条件などは、その生成相と関係があり、反応温度、反応時間などはその反応が平衡に達しているかどうかということと関連して重要である。特に低温においてはその様な注意が必要である。過去に行なわれた合成と相関係についても色々と問題があるようである。

Sommerlad (1898) は銀、銅及び鉛のアンチモン硫黄化合物、砒素硫黄化合物の合成を試み、各種のものを合成した。その中には binnite, Cu_3SbS_3 なども含まれている。

Parravano と Cesaris (1912) は $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ join の相関係について研究した。

その後 Gaudin と Dicke (1939) は $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$ 系及び $\text{Cu}-\text{As}-\text{S}$ 系化合物の合成、生成物の同定及び相関係を検討した。合成はるつぽを用い、過剰の硫黄を共存させ、炉中で行なっている。tetrahedrite, famatinite 及び chalcostibite の生成領域を示し、特に tetrahedrite については famatinite, chalcostibite と共存するもの、chalcostibite のみと共存するもの及び chalcocite のみと共存するものの三種のもののあることを示している。

Ross (1954) は固体状態における intermediate な相の生成について検討し、 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ join では 400°C での安定相として $2\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$, $3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$ (tetrahedrite), $5\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$ (?), $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$ (chalcostibite), $4\text{Cu}_2\text{S}\cdot 5\text{Sb}_2\text{S}_3$ (?), $3\text{Cu}_2\text{S}\cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$ (?) 及び $2\text{Cu}_2\text{S}\cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ (?) をあげている。そして更に Cu_2S と Sb_2S_3 とから 150°C 以下では antimonian chalcocite, stibodigenite 及び cuproanstitibite の solid solution がみられ、 $125\sim 200^\circ\text{C}$ では tetrahedrite (Cu_3Sb_2) と chalcostibite (CuSbS_2) とが Cu_2S と Sb_2S_3 から生成すると述べているが、その結果には疑問の点が多い。

Wernick と Benson (1957) は約 $\frac{2}{3}$ 気圧の窒素と共に各元素をシリカチ

ューブに封入し、溶融することによって、enargite(Cu_3AsS_4), famatinite(Cu_3SbS_4), tetrahedrite (Cu_3SbS_3) 及び tennantite (Cu_3AsS_3) などを合成し、それらの融点を示した。

Cambi と Elli (1965) はステンレススチール製の小形の耐圧容器を用いて、 312°C , 100 気圧で、例えば次のような反応によって $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ join のものについて水熱合成を行なった。

その結果 $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 \sim 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ($\text{Cu}_6\text{Sb}_2\text{S}_7 \sim \text{Cu}_3\text{SbS}_3$) の間が 300°C での tetrahedrite の solid solution 領域で、この領域は 400°C では $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 - 3.25\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ であるとした。合成した試料について加熱実験を行ないこの join での相関係を示している。高温からの急冷によって格子定数の異なる 2 種の tetrahedrite を得て、格子定数の大きい方を高温形の β -form ($a_\beta = 10.44\text{\AA}$), 小さい方を低温形の α -form ($a_\alpha = 10.31\text{\AA}$) とした。Pure tetrahedrite は組成 $3.5\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ で約 530°C で α 形から β 形となり、 610°C で溶融するとし、室温での高温形の出現は、この α - β transformation が完全に進行しないためであると解釈した。彼等の合成物の組成が正しいとすると、 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ join で非常に copper rich などところまで tetrahedrite 相が単一相として存在すること、 400°C においても尚 tetrahedrite はこの join で広い領域をもつこと、更には tetrahedrite に高温形と低温形の存在する等の点については、その実験事実及び解釈が私ども (Tatsuka 及び Morimoto, 1973) と大いに異なる点は見逃すことが出来ない。

島 (1967, 1968), 及び 荻木, 島及び兼安 (1969) は $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$ 系の相平衡について一連の研究を行なった。 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ join において Cu_3SbS_3 ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$) の組成をもつ安定な化合物を見出した。この系において tetrahedrite は $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$ の組成をもち、これまで一般に知られていた化学組成 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ よりも硫黄の少ないことを示した。そしてこの tetrahedrite 相は 539°C において Cu_3SbS_3 と Cu_3SbS_4 とに分解すると報告した。

荻木, 島及び 柏田 (1969) は $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$ 系の tetrahedrite は $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$ の組成を有するが、その粉末 X 線図形ではすべての回折線が二重線となり、天然のものとその性質が異なるが数%の鉄を固溶せしめると天然のものと殆ど性質の等しいものが得られると報告した。

Maske 及び Skinner (1971) は Cu-As-S 系の 300°C, 400°C, 500°C 及び 600°C における相関係について報告し、この系においては tennantite のみが広い組成領域を有し、その領域は次式で示される。 $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_{4+y}\text{S}_{13}$, $0 < x < 1.72$, $0 < y < 0.08$. 500°C の isothermal section の tennantite の組成領域での格子定数は銅の含量の少ない方から多い方へ 10.168Å から 10.222Å まで変化する。低温になるに従ってその組成領域は広がるが、300°C では従来認められて来た tennantite の理想式の組成, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ まで広がらない。

河合、伊藤及び桐山 (1972) は閃亜鉛鉱、天然の tetrahedrite, Cu-Sb-S 系純相の tetrahedrite, Cu を Fe 及び Zn で置換したもの、及び硫黄を元素で一部置換したものなど種々の tetrahedrite を合成し、その磁化率、メスバウアー効果及び導電率などを測定した。

Godovikov, Ilyasheva 及び Nenasheva (1971) は Cu_2S と Sb_2S_3 (3:1) をプレスして 480°C で 1 ケ月間シンターして、 Cu_3SbS_3 の組成をもつ斜方晶系の新しい化合物を得たと報告した (島 (1967, 1968) は先にこの化合物について報告している)。X 線粉末図形は wittichenite, Cu_3BiS_3 と類似し、格子定数は $a=6.55\text{Å}$, $b=7.79\text{Å}$, $c=10.19\text{Å}$ である。またこのものを熔融状態から冷却すると α -及び β -tetrahedrite (Cambi and Elli, 1965) の混合物に近い X 線粉末図形を示す tetrahedrite が得られると報告している。

Skinner, Luce 及び Makovsky (1972) は最近 Cu-Sb-S 系の相関係について報告している。Cu-Sb-S 3 成分系化合物の中では tetrahedrite のみが広い組成領域をもつ唯一のもので、その領域は $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$ において $0 < x < 1.92$, $0.02 < y < 0.77$ である。この系の tetrahedrite は高温においては広い組成領域を有するが、低温では low temperature solvus が現われるので室温に急冷出来ないと述べ 400°C, 500°C 及び 540°C の相関係を示している。先に島 (1967, 1968) によって見出された Cu_3SbS_3 (Skinner は phase-B と称している) は 359°C 以上で安定で、それ以下の温度では chalcostibite と tetrahedrite とアンチモンの 3 相共存物が安定であるとした。 Cu_3SbS_3 は容易に室温に急冷出来て、準安定状態の 122°C に polymorphic inversion (斜方—単斜) があると述べている。更に Makovsky と Skinner (1972) はこの斜方晶系の Cu_3SbS_3 は 359°C 以下では不安定で、tetrahedrite+digenite+アンチモンに分解するとも報告してい

る。

Hall (1972) はシリカチューブ法で合成した tetrahedrite について EPMA で組成を調べ, Cu-Sb-S 系において pure tetrahedrite は $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ なる組成 (実測では $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$ であったが) を有し, 格子定数 $10.319\text{\AA}$, ビッカース硬度 260kg/mm^2 である。また $\text{Cu}_{10}(\text{Fe,Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ では $a=10.383\text{\AA}$, ビッカース硬度 390kg/mm^2 である。その他に銀を含むものなども合成し, 置換と化学結合との関係などについても論じているが, 合成方法, 特にその温度と annealing の時間などについての配慮に欠け, その相関係は混乱している。

筆者ら (Tatsuka 及び Morimoto, 1973a, 1973b) は1969年以来 Cu-Sb-S 系の tetrahedrite について室温— 540°C の相関係を検討して来た。 400°C 以上の相関係は Skinner, Luce 及び Makovicky (1972) の結果とほぼ一致する結果を得ていたが, 従来殆ど検討されていなかった 400°C 以下の相関係についても詳しく検討した。 300°C における tetrahedrite と pseudotetrahedrite の組成領域と相関係を第4図に示した。 300°C における tetrahedrite の組成領域は $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$ において, $0.11 \leq x \leq 1.77$, $0.03 \leq y \leq$

第4図 300°C における tetrahedrite と pseudotetrahedrite の組成領域と相関係
 hdg, high digenite; fm, famatinite (Cu_3SbS_4); cstb, chalcostibite (CuSbS_2); td, tetrahedrite; ptd, pseudotetrahedrite; td s. s., tetrahedrite solid solution; ptd s. s., pseudotetrahedrite solid solution.

0.30 と可成り広く $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 近くから $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 近くに亘っている。格子定数は $a=10.330\text{\AA}$ (copper poor end) から $a=10.451\text{\AA}$ (copper rich end) まで連続的に変化する。この組成領域の内でも、Sb-poor のものは 300°C から室温に急冷すると X 線粉末図形ですべての回折線が 2 重線となったものが得られる。これらの二重線は 95°C 以上で 1 本となり、この反応は可逆的である。この反応は tetrahedrite が 95°C 以下で copper-poor tetrahedrite と copper-rich tetrahedrite の 2 相に分離するためである。しかしこの系の tetrahedrite が 250°C 以下で安定に存在しないことを考えると、これらの反応は急冷による準安定状態でのものと考えられる。

組成 Cu_3SbS_3 近傍において通常の tetrahedrite の 2 倍の格子定数をする超格子の pseudotetrahedrite が見出された。 300°C では $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ join で Cu_3SbS_3 ($\text{Cu}_{13}\text{Sb}_{4.33}\text{S}_{13}$) から $\text{Cu}_{12.39}\text{Sb}_{4.54}\text{S}_{13}$ までの組成領域を有し、 $a=20.848\text{\AA}\sim 20.828\text{\AA}$ である。

ところでこれらの tetrahedrite 及び pseudotetrahedrite は 250°C 以下ではみかけ上 tetrahedrite と farnatite と digenite に分解し安定に存在しない。

この系の相関係は tetrahedrite 及び pseudotetrahedrite の低温での分解、斜方晶系の高温安定相 Cu_3SbS_3 が極めて容易に室温に急冷出来ること、更には室温に急冷した tetrahedrite の準安定状態での dissociation など極めて複雑であるが、その相関係の全ぼうがほぼ明らかとなって来た。

5. おわりに

tetrahedrite-tennantite 系鉱物は古くから研究されているが、その組成と結晶構造だけについてみても 40 年に及ぶ論争があり、漸く終りをつけようとしているかに見える。合成による相関係の研究も古くから行なわれ、この綜説でも可成りのスペースをそれにあてたが、残念ながら古いデータは余り信用出来ないことと、その解釈に問題があるようである。

合成による相関係の研究は気の長い実験である。低温の場合平衡が常に問題となり、確実な実験を行ないたいと思いつながらも、先を急ぐため、問題が後に残るようである。今後は天然における生成条件、相関係を明らかにするために、Fe, Zn, Ag 及び As などを含む系へと合成実験も発展していくであらう。不備な点も多々あると思いますが、この綜説が未来への展

望ということで, いくらかでもお役に立てば幸いです。

文 献

- Avilov, A. S., Imamov, R. M., and Muradyan, L. A. (1971), An electron diffraction study of some phases in the Cu-Sb-S system : Soviet physics-Crystallography, **15**, 616-619.
- Belov, N V., and Pobedinskaya E. A. (1969), Covellin (kloclmannite)-chalcocite, (acaothite, stromeyerire, bornite)-fahlerz : Soviet physics-Crystallography, **13**, 843-847.
- Cambi, L., and Elli, M. (1965), Processi idrotermali. Sintesi di solfosali da ossidi di metalli e metalloidi. Nota II-Cuprosolfoantimoniti. Chimica Industria, **47**, 136-147.
- Edenharter, A., Koto, K., and Nowacki, W. (1971), Über Pearceit, Polybasit und Binnit : N. Jb. Mineral. Mh. Jg. H8, 337-341.
- Gaines, R. V. (1957), Luzonite, fahlerz and some related minerals : Am. Mineral., **42**, 766-779.
- Gaudin, A. M., and Dicke, G. (1939), The pyrosynthesis, microscope study and iridescent filming of sulphide compounds of copper with arsenic, antimony and bismuth : Econ. Geol., **34**, 214-232.
- Godovikov, A. A., Ilyasheva, N. A., and Nenaseva, S. N. (1971), New synthetic copper and silver sulphosalts : Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue **2**, 32-34, (Proc. IMA-IAGOD Meetings '70, Joint Symp. Vol.).
- Hall, A. J. (1972), Substitution of Cu by Zn, Fe and Ag in synthetic tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., **94**, 583-594.
- 河合七雄, 伊藤由喜男, 桐山良一 (1972), センアエン鉱とシメンドウ鉱の磁化率, メスパワー効果と導電性, 鉱物誌, **10**, 487-498.
- Koto, K. and Morimoto, N. (1970), The crystal structure of anilite : Acta Cryst. **B 26**, 915-924.
- Kretschmer, A. (1911), Analyse und Chemische Zusammensetzung der Fahlerze : Z. Kristallogr., **48**, 484-513.
- Machatschki, F. (1928 a), Formel und Kristallstruktur des Tetraedrites : Norsk Geol. Tidsskr., **10**, 23.
- (1928 b), Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten verschiedener Fahlerze. Formel und Struktur derselben : Z. Kristallogr. **68**, 204-222.
- Makovicky E., and Skinner, B. J. (1972), Crystallography of Cu_3SbS_3 : Abstr. ACA-IMA meeting, 61.
- Maske, S., and Skinner, B. J. (1971), Study of the sulfosalts of copper I. Phase and phase relation in the system Cu-As-S : Econ. Geol., **66**, 901-918.
- Morimoto, N. and Gyobu, A. (1971), The composition and stability of digenite : Am. Mineral., **56**, 1889-1909.
- Nishiwaki, C., Matsukuma, T., and Urashima, Y. (1971) Neogene gold-silver ores in Japan : Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue **3**, 409-417 (Proc. IMA-IA

- GOD Meetings '70, IAGOD Vol.).
- Parravano, N., and Cesaris, P. D. (1912), I Solfo-antimoniti ramosi: Gazz. Chim. Ital. **42**, 189.
- Pauling, L., and Neuman, E. W. (1934), The crystal structure of binnite ($\text{Cu, Fe}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group: Z. Kristallogr., **88**, 54-62.
- Ross, V. (1954), The formation of intermediate sulfide phases in the solid state: Econ. Geol., **49**, 734-752.
- 島敏史, (1967), $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系の相平衡, 鉱物学会昭和42年度年会講演要旨, 鉱物誌, **8**, 357
- , (1968), $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$ 系の相平衡(2), 一とくに tetrahedrite の周辺について—昭和42年度岩鉱学会講演要旨, 岩鉱誌, **59**, 167
- Shimada, N., and Hirowatari, F. (1972), Argentinian tetrahedrite from the Taishu Sigeikuma Mine, Tsushima Island: Japan. Mineral. Jour., **7**, 77-87.
- Skinner, B. J., Luce, F. D., and Makovicky, E. (1972), Studies of the sulfosalts of copper III. Phase and phase relation in the system $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$: Econ. Geol., **67**, 924-938.
- Skinner, B. J. (1972), private communication.
- Sommerlad, H. (1898), Über Versuche zur Darstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers, Kupfers und Bleis auf trockenem Wege: Zeitschr. f. an. Chem., **18**, 420-477.
- Springer, G. (1969), Electronprobe Analyses of Tetrahedrite: N. Jb. Miner. Mh., Jg. 1969, (1), 24-32.
- 菰木浅彦, 島敏史, 兼安彰 (1969), $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$ 系の相平衡, 日本鉱山地質学会第19回年会講演要旨, 鉱山地質, **19**, 75.
- 菰木浅彦, 島敏史, 柏田泰利 (1969), $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$ 系の研究, 合成及び天然産 tetrahedrite についての実験的考察, 日本鉱物学会昭和44年度年会, 講演予講集10.
- 竹内慶夫 (1969), 硫塩鉱物の結晶化学, 鉱物誌, **9**, 324~340.
- Takéuchi, Y. (1971), On the crystal chemistry of sulfides and sulphosalts. In T. Tatsumi, Ed. Volcanism and ore genesis in Japan, Univ. of Tokyo Press, Tokyo., 395-420.
- Tatsuka, K., and Morimoto, N. (1973a), Composition variation and polymorphism of tetrahedrite in the $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$ system below 400°C , Am. Mineral., **58**, 425~434.
- 達家清明, 森本信男 (1973b), Pseudotetrahedrite について, 鉱物学会昭和48年度年会要旨集, 48.
- Wernick, J. H., and Benson K. E. (1957), New semiconducting ternary compound: Jour. Chem. Phys. Solids, **3**, 157-159.
- Wuensch, B. J., and Buerger, M. J. (1963), The crystal structure of chalcocite, Cu_2S . Mineralogical Society of America, Special paper I, 1963. International Mineralogical Association, Papers, Third General Meeting. 164-170.
- (1964), The crystal structure of tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: Z. Kristallogr. **119**, 437-453.
- , and Takeuchi, Y., and Nowacki, W. (1966), Refinement of the crystal

structure of binnite, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$: Z. Kristallogr. **123**, 1-20.

山岡一雄 (1969), 東北地方の黒鉱鉱床産金銀鉱物について, 黒鉱鉱床の構成鉱物ならびに熱水鉱床産硫化鉱物の結晶学と地球化学シンポジウム, 1~37.

Yui, S. (1971), Heterogeneity within a single grain of minerals of the tennantite-tetrahedrite series : Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue **2**, 22-29, (Proc. IMA-IAIGOD Meetings '70, Joint Symp. Vol.).