

# 鉍石鉍物の示差熱分析 (Ⅲ)

—Bi-Sb-S 系および Cu-Sb-As-S 系鉍物について—

荳木 浅彦\*・島 徹史\*・北風 嵐\*

The Differential Thermal Analysis of Ore Minerals (Ⅲ)

—On Minerals of the Systems Bi-Sb-S and Cu-Sb-As-S—

Asahiko SUGAKI, Hiromi SHIMA and Arashi KITAKAZE

## Abstract

A series of the studies on the thermal behavior of sulfide minerals has been studied by the authors by means of the differential thermal analysis (DTA) in these several years. This paper is the third report of the series and includes the DTA curves and some discussions about synthetic and natural minerals belonging to the Bi-Sb-S and the Cu-Sb-As-S systems. The analysis was carried out for the sample of 400—600 mg in weight which was sealed in a evacuated silica glass tube. The heating rate was 5 °C/min. in regular analysis but the rate of 1.25 °C/min. was adopted in some cases to determine a more detailed reaction and to know the temperature of the reaction more precisely.

The DTA curves for synthetic phases of the  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  system are shown in Fig. 1. Synthetic bismuthinite and stibnite, end member of this system, show sharp endothermic peaks beginning at 765 °C and 558 °C respectively, but the curves of the phases such as between these two show typical melting reactions of solid solution. The DTA curves of natural stibnite (Fig. 2), as well as that of synthetic stibnite are supposed to indicate a congruent melting. Natural bismuthinite from Teine mine does not show a sharp endothermic peak as synthetic one, and its curve suggests some characteristics of solid solution melting like that of horobetsuite (Fig. 3). The remarkable endothermic peaks of the congruent melting reaction beginning at 551 °C and 613 °C are seen on the DTA curves for synthetic chalcostibite and stylopyrite respectively (Fig. 4). A series of synthetic tetrahedrite-tennantite group minerals having different compositions are analysed and the results are shown in Figs. 5—8.

Their DTA curves except  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$  and  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12.7}$  show that they might have a melting reaction of solid solution, and the beginning temperature of the melting changes by their compositions. Namely, the temperature is ascending with increase of Fe content, and descending with increase of Ag content. Also it is getting higher with increase of tennantite molecules in the synthetic minerals of the tetrahedrite-tennantite group. The DTA curves of the natural minerals of the group are showing the relationship as mentioned above (Fig. 9). Both of synthetic and natural enargite produce a single remarkable endothermic peak beginning around 670 °C as shown in Fig. 10. On the DTA curves for natural luzonite-famatinite group minerals, some differences of the melting temperature and/or the type of melting are observed depending on their compositions (Fig. 11). The curves of luzonite from Lepanto and from Mancayan, having composition poor in famatinite molecule, show congruently melting reactions, but those from Kinkaseki and from Teine, rich in famatinite molecule, indicate some character of solid solution melting. The former shows higher

melting temperature than the later. The transformation reaction from luzonite to enargite, which is expected around 320°C, has not been seen in any curves of luzonite.

### 1. ま え が き

筆者らはさきに鉍石鉍物とくに硫化鉍物についての示差熱分析(以下 DTA と略記する)の方法や装置およびこれを用いて実際に行なった Cu-Fe-S 系鉍物の DTA 曲線などについて報告<sup>1),2)</sup>した。この曲線から Cu-Fe-S 系鉍物の相転移, 分解, 解離, 熔融などの相変化がよく観察され, この方法が鉍物の同定だけでなく, 相平衡研究上の有効な手段であることが再確認された。したがって, 筆者らはこの DTA の方法をさらに多くの硫化鉍物系に適用し, 状態図作製上の有力な温度資料としているが, ここではこれらの研究のうちとくに Cu-Sb-As-S 系および Bi-Sb-S 系鉍物の DTA について分析の結果を報告する。

今回の DTA はすべて石英ガラス真空封管法<sup>1),2)</sup>によって行なわれた。この方法についてはすでに詳しく述べたので, ここでは省略する。分析に供した試料としては天然産および合成物の両者が用いられ, その量は普通 0.5g 前後であった。合成物は金属と硫黄を出

発物質として, 石英ガラスまたは硬質ガラス真空封入管中での乾式反応によってつくられた。この合成法についてもすでに報告<sup>3),4),5)</sup>したのでここでは触れない。

### 2. Bi-Sb-S 系鉍物の示差熱分析

#### 2・1 合成 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系固溶体

乾式法で合成した  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sb}_8\text{S}_{15}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Sb}_6\text{S}_{15}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Sb}_4\text{S}_{15}$ ,  $\text{Bi}_8\text{Sb}_2\text{S}_{15}$  および  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  の各相について DTA を行ない Fig. 1 に示すような結果をえた。図中曲線 1) で示された  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  相は 558°C にはじまる著しい吸熱反応を呈し, 一方  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  相(曲線 6)) はこれまた同様に 765°C にはじまる著しい吸熱反応を示す。ともに両相の熔融現象を表わすものと解され, 上記の温度はこれらの熔融点にはほぼ一致する。この曲線の形から両者の熔融現象はともに congruent melting を呈するものと推察される。これに反して曲線 2), 3), 4) および 5) はその形状を異にし, 吸熱反応は緩やかな勾配をもってすすみ, したがって反応

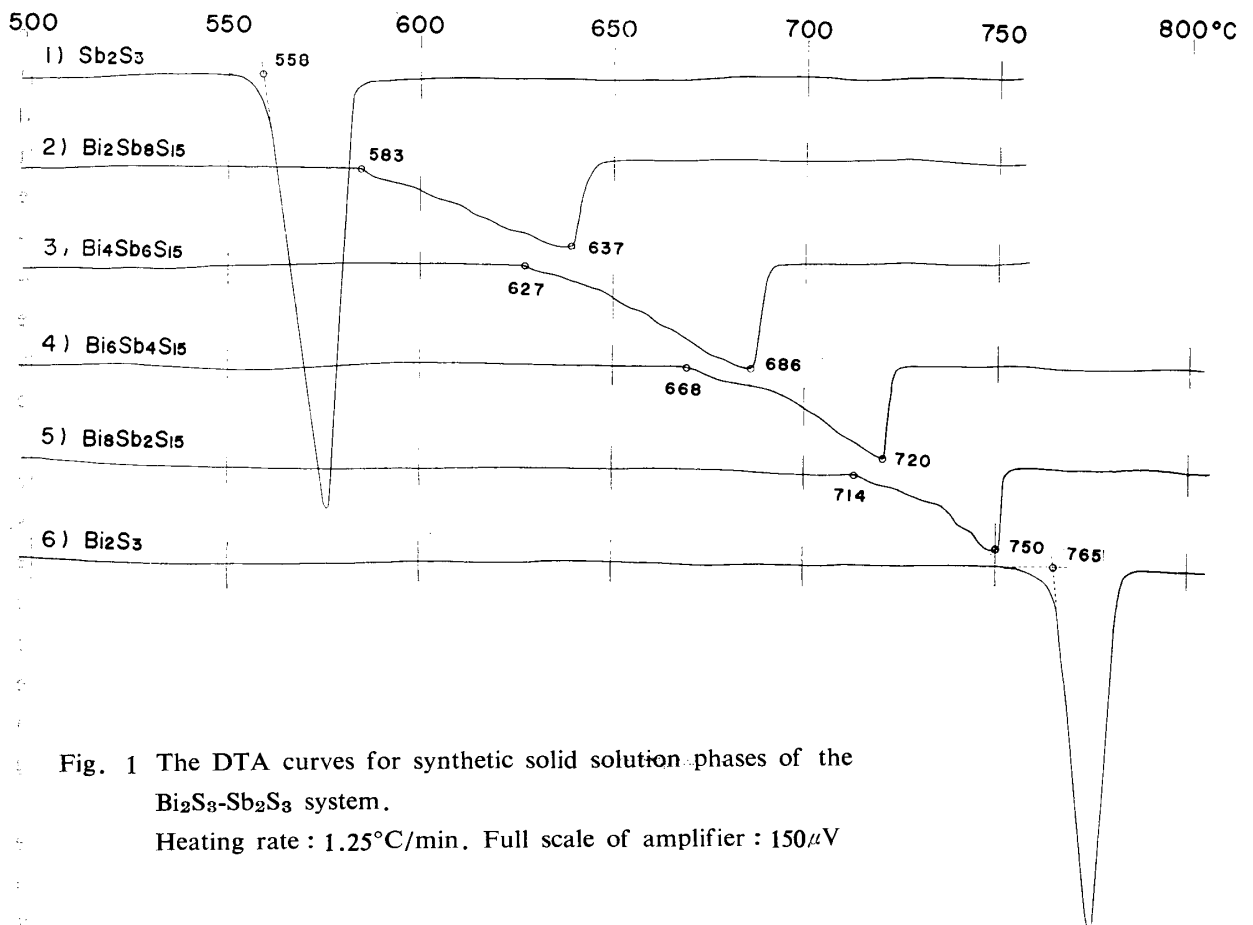


Fig. 1 The DTA curves for synthetic solid solution phases of the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  system.

Heating rate : 1.25°C/min. Full scale of amplifier : 150  $\mu\text{V}$

の継続する温度幅も広く、たとえば  $\text{Bi}_2\text{Sb}_8\text{S}_{15}$  相の曲線 2) では  $583^\circ\text{C}$  に吸熱反応がはじまり、 $637^\circ\text{C}$  で反応が完了するまで反応温度の幅は  $54^\circ\text{C}$  もある。しかも反応が完了するやいまで緩やかに下がっていた曲線は急に立ち上って基線に復し、結果的に非対称型の吸熱ピークを形づくる。この形状は solidus および liquidus で示される固溶体溶融の場合の典型的な DTA A 曲線で、Fig. 1 の DTA 結果から  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  と  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  間には連続固溶体の存在が予想される。その場合曲線 1) の吸熱開始温度、曲線 2), 3), 4) および 5) の緩やかな吸熱ピークの降りはじめの温度、曲線 6) の吸熱ピークの始まる温度を結んだものが solidus に相当し、一方曲線 1) の吸熱ピーク開始点、曲線 2), 3), 4) および 5) の吸熱ピークの底の温度および曲線 6) の吸熱反応の開始点を結んだものが liquidus に当ることになる。萱木・島 (1966)<sup>5)</sup>, Springer (1969)<sup>7)</sup>, Springer および Laflamme (1971)<sup>8)</sup> は  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  系の研究を行ない、この間に連続固溶体の存在を明らかにしている。 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  相の  $500^\circ\text{C}$  より、低温部における DTA 曲線は Fig. 4 にしめされており、低温部では全く熱的变化を示さない。

### 2・2 天然産 stibnite

兵庫県中瀬および愛媛県市ノ川鉍山産 stibnite の DTA 曲線は Fig. 2 のようで、 $560^\circ\text{C}$  付近よりはじ

まり  $570^\circ\text{C}$  にピークを有する単一の著しい吸熱反応がみられる。これは stibnite の congruent melting を示すものと考えられる。この温度は従来の資料及び Fig. 1 および 4 に示される合成 stibnite の曲線によく一致する。

### 2・3 天然産 horobetsuite および bismuthinite

北海道幌別鉍山産 horobetsuite<sup>9)</sup> および手稲鉍山産 bismuthinite の DTA 曲線が Fig. 3 に示されている。horobetsuite には  $645^\circ\text{C}$  にはじまり、 $675^\circ\text{C}$  にピークを有する吸熱反応と  $725^\circ\text{C}$  付近にはじまる著しい吸熱ピークがみられる。後者のものは混入せる黄鉄鉍の incongruent melting による吸熱反応であり、前者の吸熱ピークが horobetsuite 自身の溶融によるもので、その形は固溶体の melting を表わす。分析に供した horobetsuite の組成を粉末 X線回折の資料より推定すれば  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  mol% で約 60% のものに相当する。

一方手稲産 bismuthinite は Fig. 3 のように約  $710^\circ\text{C}$  付近よりはじまる吸熱反応がみられる。この反応を  $1.25^\circ\text{C}/\text{min}$  の上昇速度で直流増幅器の感度を  $100\mu\text{V}$  にあげて観察してみれば、同図の曲線 3) のようになる。これでもわかるようにこの吸熱反応は Fig. 1 の曲線 6)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  相のそれとはことなり、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  系固溶体のそれに類似し、組成的に stibiobismuthinite に相当するものである。

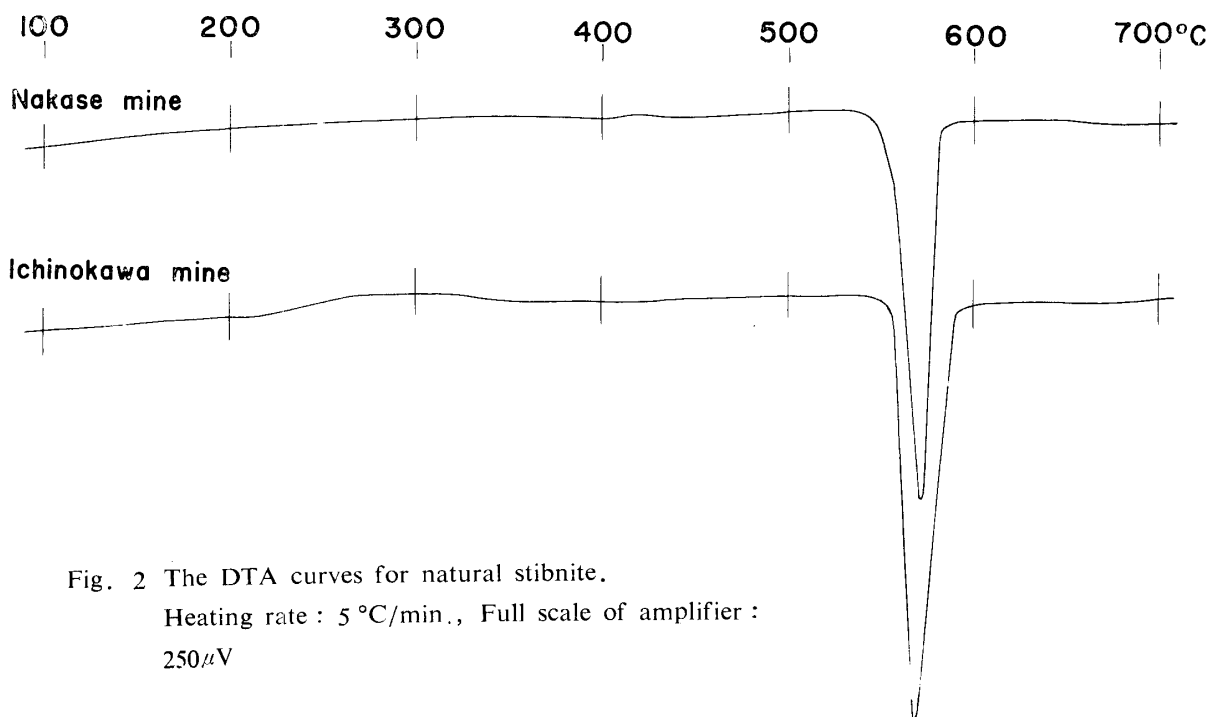


Fig. 2 The DTA curves for natural stibnite.  
Heating rate:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ., Full scale of amplifier:  $250\mu\text{V}$

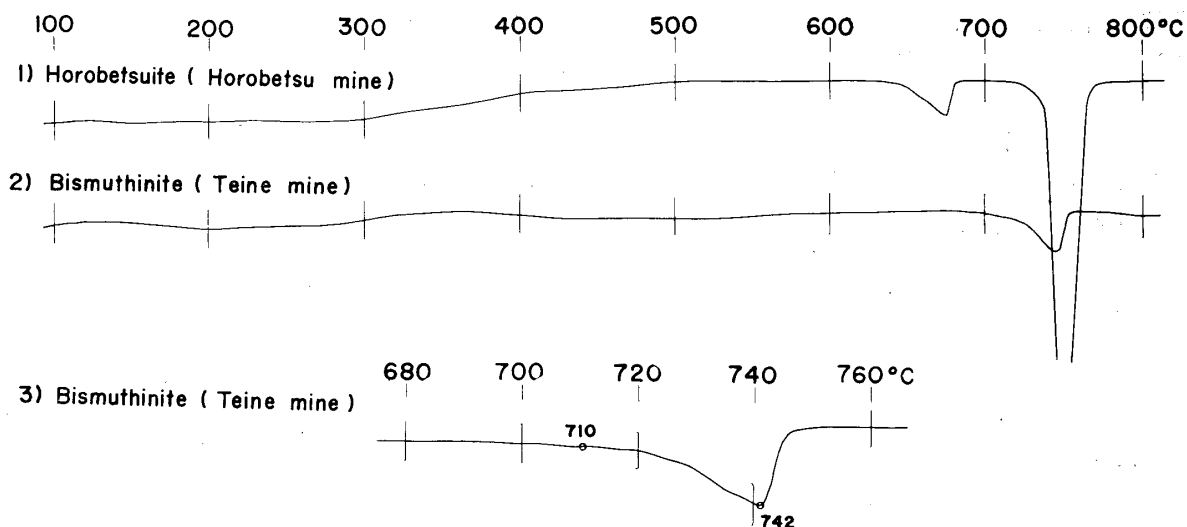


Fig. 3 The DTA curves for natural bismuthinite and horobetsuite.

1) and 2) Heating rate : 5 °C/min., Full scale of amplifier : 250  $\mu$ V

3) Heating rate : 1.25 °C/min., Full scale of amplifier : 100  $\mu$ V

### 3. Cu-Sb-As-S 系鉱物の示差熱分析

#### 3.1 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系

この系に属する鉱物として stibnite, chalcostibite ( $\text{CuSbS}_2$ ), styloypite ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ) および chalcocite があるが、これらの合成物の DTA 曲線は Fig. 4

のようである。これらはすべて congruent melting を呈し、stibnite は 558 °C、chalcostibite は 551 °C および styloypite は 613 °C にそれぞれはじまる著しい吸熱反応として観察される。上記の温度は従来知られているこれらの鉱物の溶融温度によく一致する。stibnite および chalcostibite は溶融現象以外の熱的

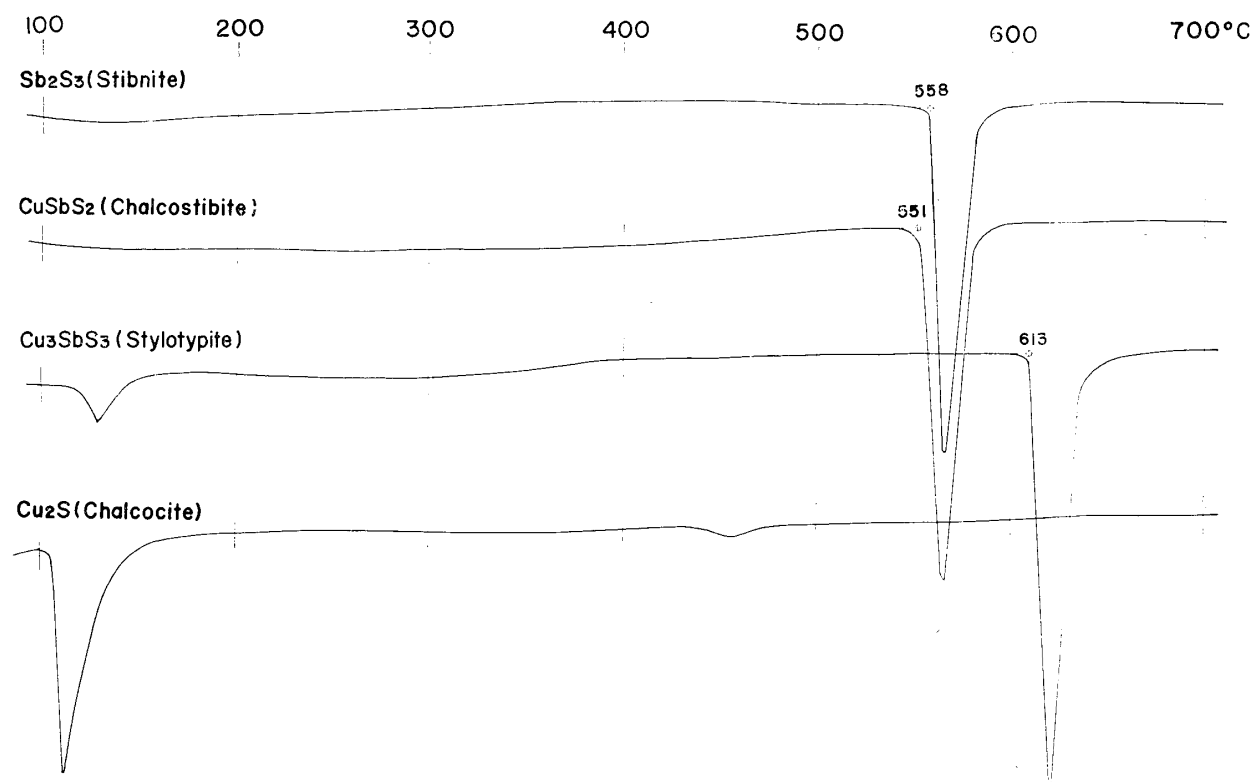


Fig. 4 The DTA curves for synthetic minerals of the  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  system.

Heating rate : 5 °C/min., Full scale of amplifier : 250  $\mu$ V

応は、全く認められないが、stylotypiteのDTA曲線には120°C付近にはじまる吸熱ピークがみられる。この原因についてはいまのところ明らかでないが、相転移による疑いが強い。chalcociteの曲線にみられる104°C付近よりはじまる著しい吸熱ピークおよび425°~450°C付近にみられる吸熱反応は、すでに述べた<sup>2)</sup>ように相転移にもとづくもので、溶融現象をしめす反応はその融点が1130°Cとより高温であるためFig. 4の温度範囲内ではみられない。

chalcostibiteおよびstylotypiteはCu<sub>2</sub>S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>系中上記のようにcongruent meltingをする独立相として存在し、chalcostibiteはstibniteおよびstylotypiteとそれぞれ共晶関係を有するため、これらの鉍物間には固溶関係にみられるような組成と溶融温度との規則性はみとめられない。

### 3・2 Tetrahedrite-Tennantite 系

3・2・1 合成相 Tetrahedrite (Cu, Fe)<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>-tennantite (Cu, Fe)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>系鉍物のDTAの資料をうるために、まずCu-Sb-S3成分系の合成物につい

てDTAを行った。しかし、3成分相であるCu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>の合成物は決して単一相にならず、つねにtetrahedriteのほか少量のfamatiniteを含んでおり、Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>12.7</sub>\*の組成ではじめてfamatiniteを含まない単一相\*\*となった。したがってこのCu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>12.7</sub>およびCu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>12.7</sub>をFeを含まないCu・Sb・SおよびCu・As・S3成分系tetrahedriteおよびtennantite相として分析してみた。その結果はそれぞれFig. 5の1)および2)の曲線のように、Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>12.7</sub>相のtetrahedriteは539°Cおよび590°Cの温度ではじまる大小2つの吸熱反応を示している。そのうち低温側のものはtetrahedrite相の分解によるstylotypite (Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>)およびfamatinite (Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>)相の生成を示し、590°Cにはじまる著しいピークは上記分解生成物の共晶溶融の現象\*\*\*をあらわしている。一方tennantiteのCu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>12.7</sub>相はtetrahedriteのそれとは異なり、分解現象は示さず、660°Cにはじまる著しい吸熱反応のみがみられる。これはいうまでもなく溶融を示している。

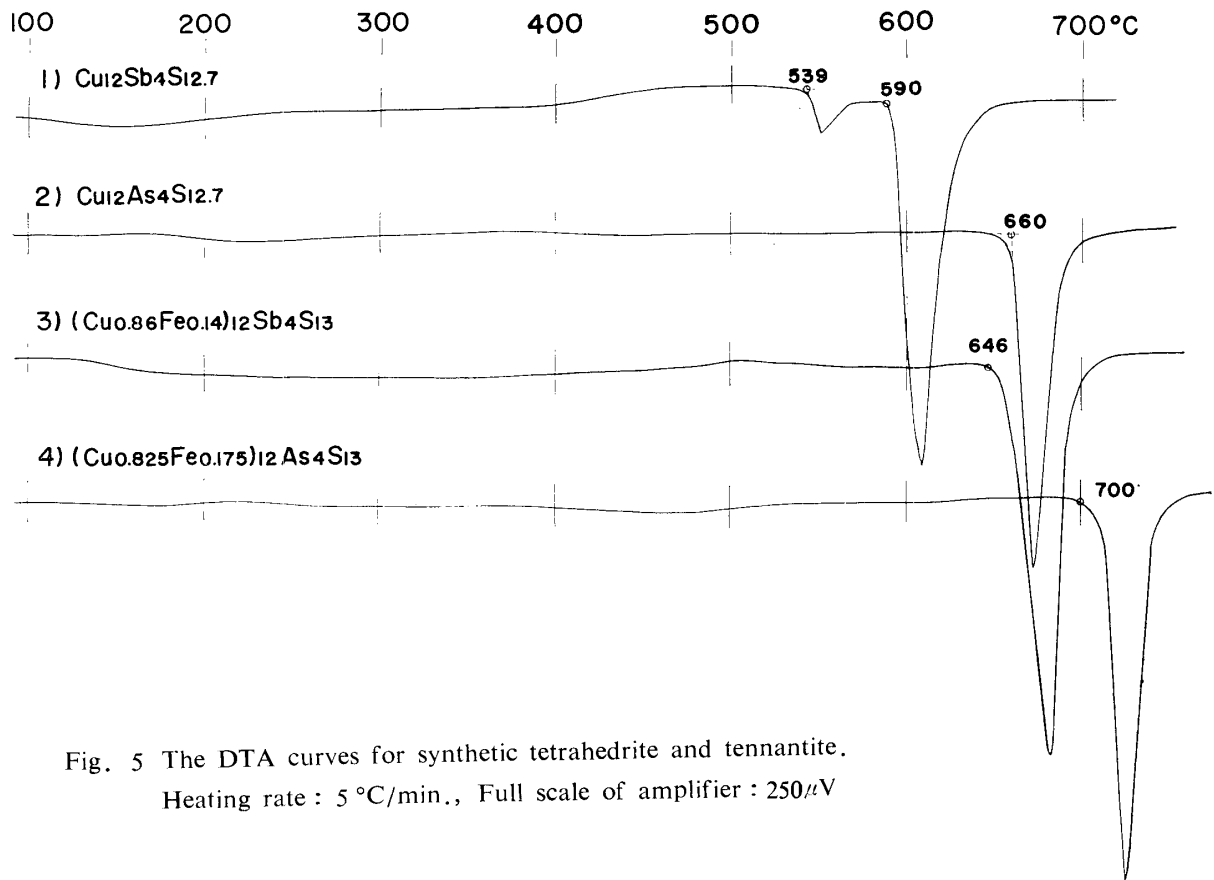


Fig. 5 The DTA curves for synthetic tetrahedrite and tennantite.  
Heating rate: 5°C/min., Full scale of amplifier: 250μV

\* この組成よりさらに硫黄分が少なくなればtetrahedrite相のほかstylotypiteが現われてくる。  
\*\* 主な粉末X線回折ピークが分裂し、天然産tetrahedriteとや

やことなる。単一相でない疑いがあるが明らかでない。  
\*\*\* Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>12.7</sub>の組成はCu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>-Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>系の共晶点とほぼ一致している。

上記3成分よりなる tetrahedrite  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$ 相の Cu の一部を Fe で置換すれば、それより硫黄にとみ tetrahedrite の理論組成  $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  に一致する単一相が合成される。いま  $(\text{Cu}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 相の tetrahedrite についての DTA の結果を示せば Fig. 5 の 3) 曲線のように、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$  相のような分解にともなう吸熱反応はみられず、 $646^\circ\text{C}$ にはじまる著しい吸熱ピークが観察される。この反応は溶融現象をしめすもので、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$  相のそれと比較して溶融開始温度が約  $60^\circ\text{C}$  程度より高温側に移動している。これと同様な現象は Fe を含む tennantite 相についてもいえることで、Fig. 5 の 4) は  $(\text{Cu}_{0.825}\text{Fe}_{0.175})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  \* 相の DTA 曲線を示し、 $700^\circ\text{C}$ にはじまる著しい吸熱反応が単一ピークとしてあらわれ、曲線の形状は  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12.7}$  相のそれと似ているが、溶融開始の温度がこの場合も約  $50^\circ\text{C}$  程度より高温になっている。このように溶融温度がより高温になるのは組成上 Fe や S の含量が増加したためと考えられる。

**3・2・2 合成 ferroan tetrahedrite** 上記の合成 tetrahedrite 相の Fe 含量と溶融温度との関係をさらに検討するために tetrahedrite 中 Cu を置換する Fe の含量を変えて  $(\text{Cu}_{1.95}\text{Fe}_{0.05})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 、 $(\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 、 $(\text{Cu}_{0.90}\text{Fe}_{0.10})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  および  $(\text{Cu}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の各相を合成し、DTA を行なった結果 Fig. 6 のような曲線がえられた。これからわかるように Fe の含量が多くなるにしたがって溶融開始温度はより高くなり、Fe 含量と溶融温度との間に関連性がみられる。また曲線の形状は図中にみられるように溶融開始点から吸熱ピークの尖端にいたる吸熱反応の勾配は比較的緩やかであるが、反応後の曲線は急に立ち上って非対称性の吸熱ピークを呈する。この形状は固溶体の溶融作用をあらわすものと推察されるが、このことはまた上記した溶融温度が Fe 含量に比例して高くなる事実からもうかがうことができる。

### 3・2・3 合成 ferro-argentian tetrahedrite

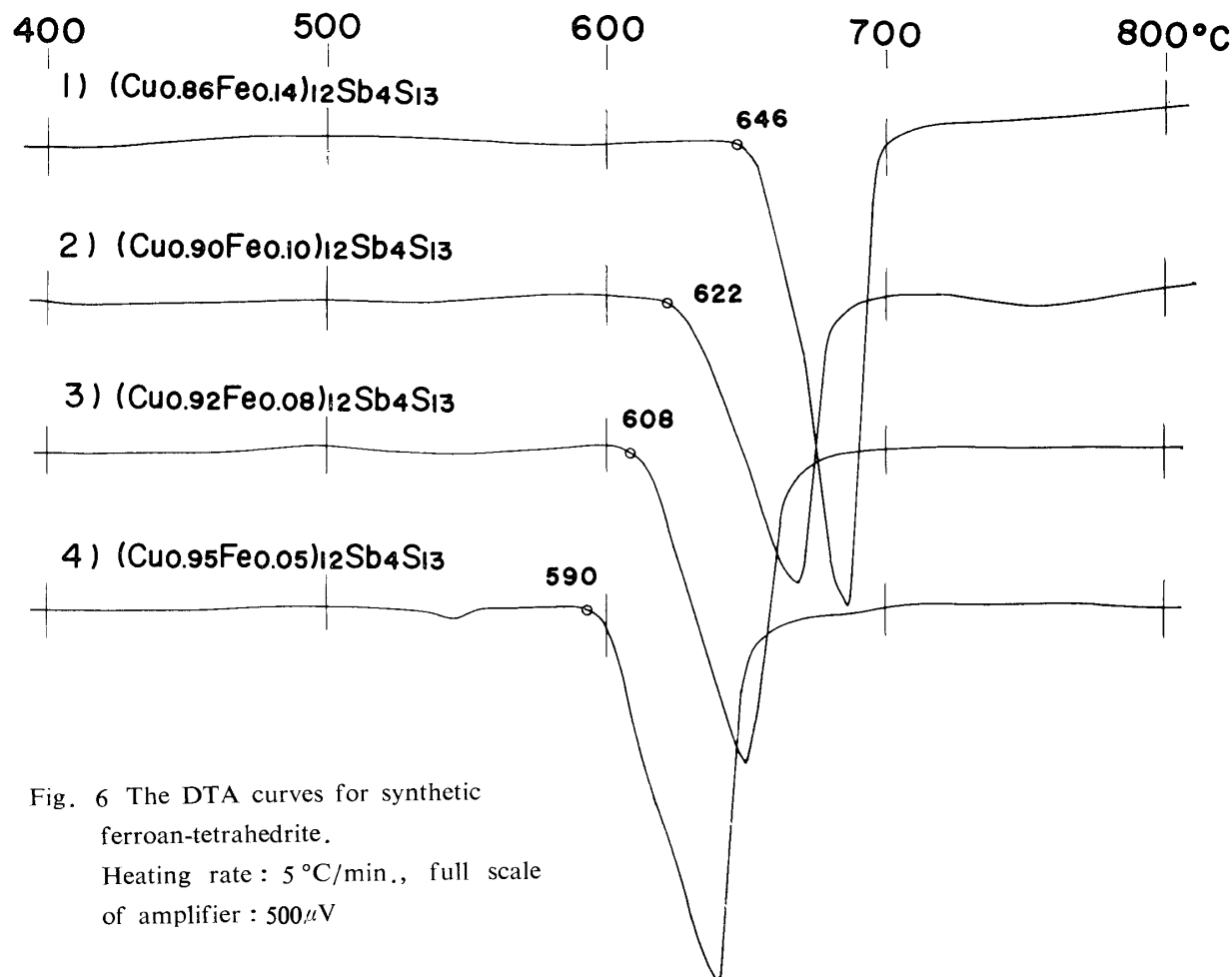


Fig. 6 The DTA curves for synthetic ferroan-tetrahedrite.  
Heating rate:  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , full scale of amplifier:  $500\mu\text{V}$

\* この組成での合成物は tennantite の単一相でなく、鏡下で微量の chalcopyrite および unknown phase 混入が認められる。したがってこの tennantite の Fe 含量は表示の値より少なくなる可能性がある。

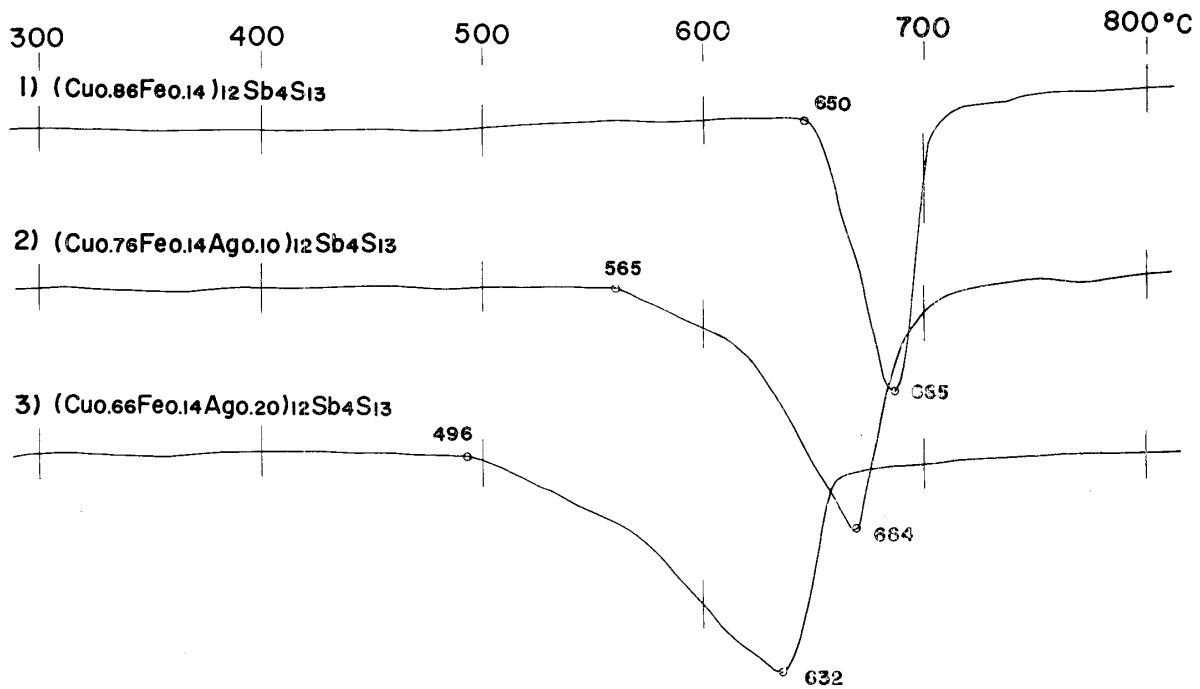


Fig. 7 The DTA curves for synthetic ferro-argentian tetrahedrite.  
Heating rate : 5 °C/min., Full scale of amplifier : 500  $\mu$ V

の tetrahedrite の Cu を Fe および Ag の両者で置換した合成物について上記同様の吟味を行なった。すなわち  $(\text{Cu}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $(\text{Cu}_{0.76}\text{Fe}_{0.14}\text{Ag}_{0.10})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  および  $(\text{Cu}_{0.66}\text{Fe}_{0.14}\text{Ag}_{0.20})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の各相を合成し、これを DTA に供したところ Fig. 7 に示されたような曲線がえられた。この合成相は Fe 含量を同一にし Ag 含量を変えてつくられたもので、Ag 含量と溶融温度との間に明らかな関係がみられる。すなわち Ag 含量が多くなればより低温でその溶融現象がはじめられ、溶融開始点よりはじまる DTA 曲線の勾配は Ag 量に比例してより緩やかになる傾向がみとめられる。この曲線の形状は固溶体の溶融現象を示し、その吸熱反応の開始点は solidus、吸熱曲線のピーク（あるいは底）は溶融作用完了を示す liquidus の温度をそれぞれあらわすものと考えられる。この場合 Ag 量が多くなるにつれて solidus と liquidus の温度間隔が広がる傾向がある。

3・2・4 合成 tetrahedrite-tennantite 系固溶体  
原子比 Cu : Fe = 0.825 : 0.175 の tetrahedrite-tennantite 系固溶体合成物\* について Sb と As の量比がその DTA 曲線の溶融現象に如何なる影響を与えるかについて実験を行なった。その結果は Fig. 8 のよう

\* これら一連の合成物は主として tetrahedrite-tennantite 群鉛物相であるが、一部少量の chalcopyrite 及び unknown phase を不純物として有している。

で、固溶体中の tennantite molecule が増加するにつれて、溶融開始温度はしだいに高くなり、 $(\text{Cu}_{0.825}\text{Fe}_{0.175})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ \* の tetrahedrite で溶融開始の温度が 656 °C 付近であったものが、 $(\text{Cu}_{0.825}\text{Fe}_{0.175})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ \* の tennantite のでは 700 °C を示し、約 50 °C 高くなっている。Fig. 8 の曲線 1) にみられるように溶融現象の吸熱反応に shoulder を有する 2 段のピークが観察される。この点についてはいまのところ明らかでないが、天然産 tetrahedrite についても同様な現象がときにみられることがあり、恐らく介在する不純物の影響によるものと推察される。

### 3・2・5 天然産 tetrahedrite-tennantite 系鉛物

兵庫県生野、山形県大張、秋田県釈迦内、青森県北上および北海道手稲の諸鉛山産 tetrahedrite-tennantite 系鉛物についての DTA 曲線は Fig. 9 のようである。いずれも溶融現象を示す単一の吸熱ピークがあらわれている。そのうち釈迦内および上北鉛山産のものはほとんど純粋に近い tennantite の組成\*\* を有するものであり、一方生野および大張鉛山産のものは EPMA による分析の結果、ともに tetrahedrite molecule 約 11% 含有する tennantite に相当し、また手稲産のものは異帯構造をなし、tetrahedrite molecule

\*\* EPMA による分析の結果、釈迦内および上北鉛山産のものは tetrahedrite molecule をそれぞれ約 1% および約 2% 含む tennantite であることが明らかになった。

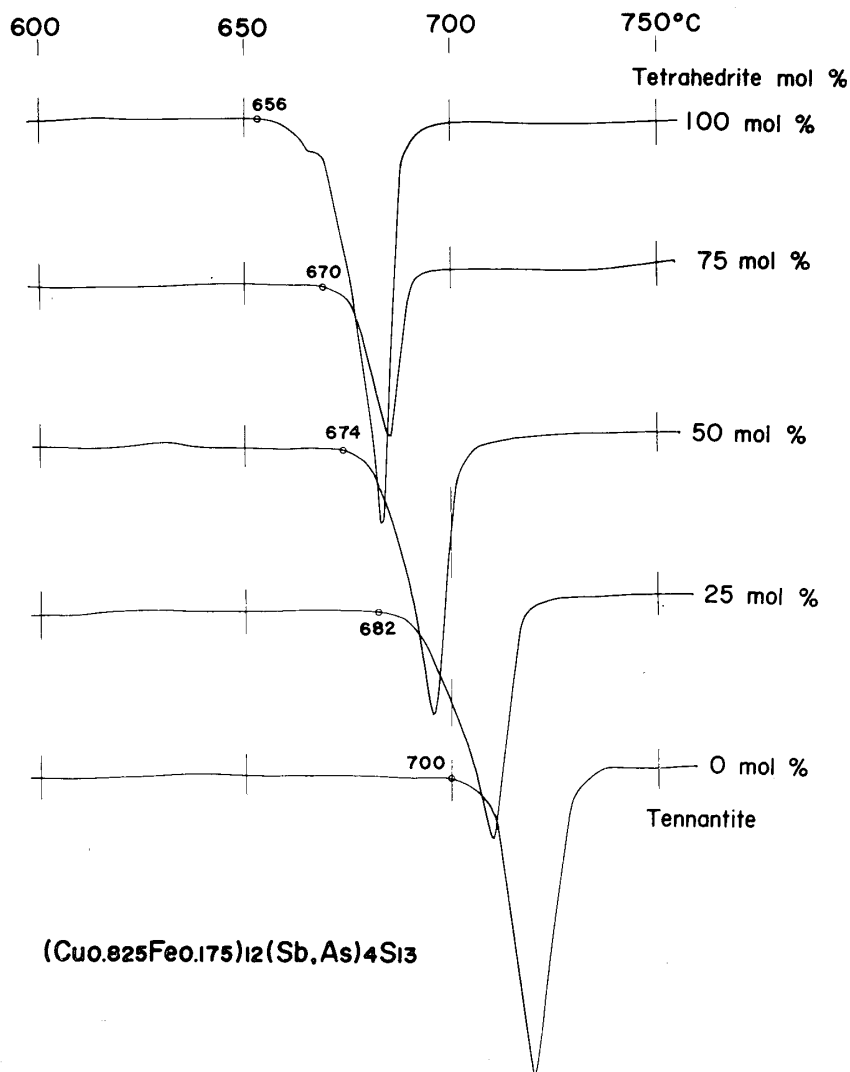


Fig. 8 The DTA curves for synthetic ferroan tetrahedrite-ferroan tennantite solid solution. Heating rate : 1.25°C/min., Full scale of amplifier : 300μV

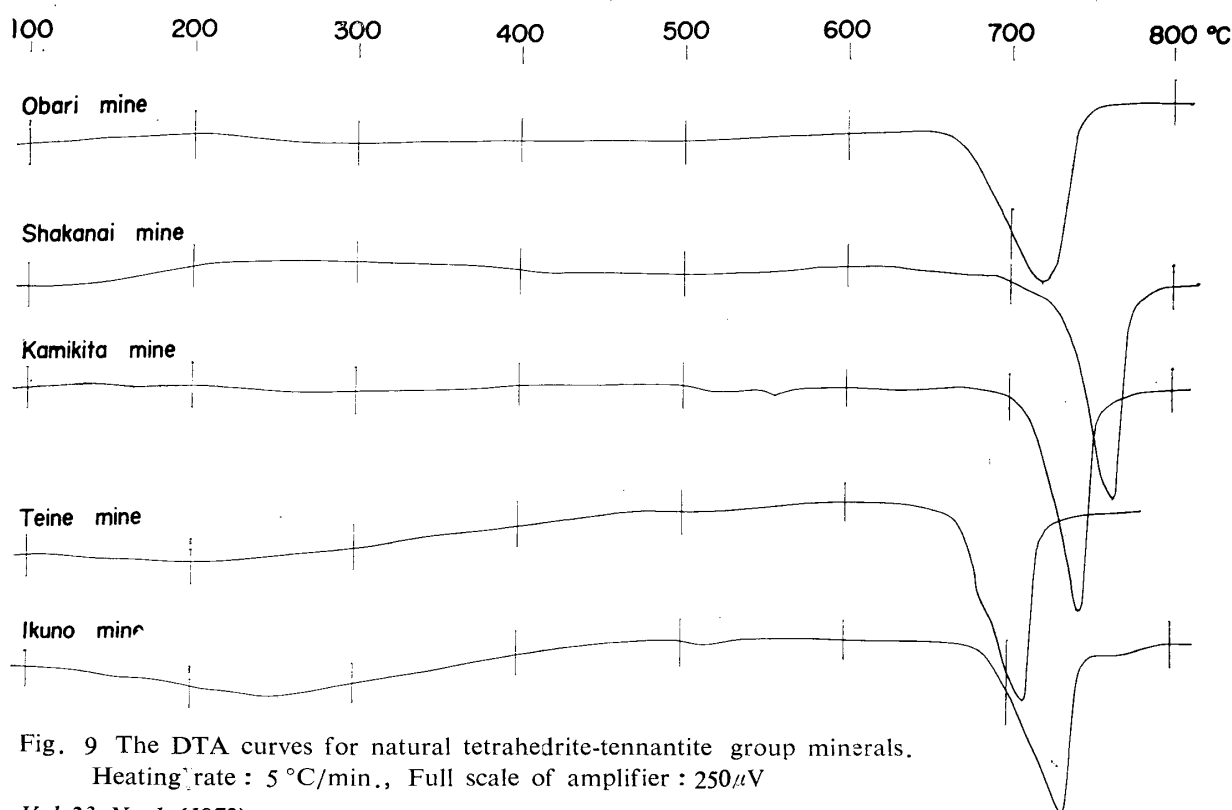


Fig. 9 The DTA curves for natural tetrahedrite-tennantite group minerals. Heating rate : 5 °C/min., Full scale of amplifier : 250μV



約38%~65%の組成範囲を有する固溶体に当る。また EPMA の分析によればこれらの鉛物はともに Cu の一部を置換して Fe, Zn を固溶している。Fig. 9 の DTA 曲線にみられる溶融温度が産地ごとに異なるのは、いうまでもなく化学組成の違いによるもので、釈迦内および上北産の溶融開始温度が約700°C前後と高いのは tetrahedrite molecule の少ない tennantite であり、加うるに上記の鉛物中の Fe+Zn 含有量がそれぞれ16%および18%とかなり多いためと考えられる。生野、大張および手稲産のものが、釈迦内および上北産のものに比し溶融温度が低いのはより多くの tetrahedrite molecule を含むため、溶融曲線の形状も上北産のものに比較すれば幅を有し、溶融を示す曲線の勾配がやや緩やかになっている。これは固溶体の溶融現象をあらわしている。

### 3・3 天然産および合成 enargite

台湾金瓜石鉛山およびフィリピン Lepanto 鉛山産 enargite の DTA 曲線を示せば Fig. 10 のようである。同図中にはまた合成  $Cu_3AsS_4$  相のものが併記されている。これらはともに670°C付近よりはじまる溶融によるやや著しい単一の吸熱ピークを呈する。図中

金瓜石産の溶融曲線は不明瞭ながら shoulder を有し、その勾配も僅かながらゆるやかになっている。鶴見志津夫<sup>10)</sup>の研究によれば金瓜石産 enargite は約4%程度の famatinite molecule を固溶体として含有しており、この組成上の影響が上記の DTA 溶融曲線に反映しているものと考えられる。なお334°Cにみられる微弱な吸熱反応については明らかでないが、不純物のためと想像される。

### 3・4 Luzonite-famatinite 系鉛物

北海道手稲<sup>11)</sup>、台湾金瓜石<sup>12)</sup>、フィリピン Mancayan<sup>13)</sup> および Lepanto の諸鉛山 luzonite-famatinite 系鉛物についての DTA 曲線が Fig. 11 に示されている。これによれば Lepanto および Mancayan 産のものは670°C付近よりはじまり700°Cに単一のピークを有する著しい吸熱反応を呈する。これは congruent melting によるものと考えられる。これに比べて手稲や金瓜石産のものは溶融曲線の形状をことにし、しかも溶融現象はさらに低温よりはじまる。この場合溶融曲線の勾配は Lepanto や Mancayan のそれに比し緩やかで、金瓜石の場合、その曲線には shoulder さ

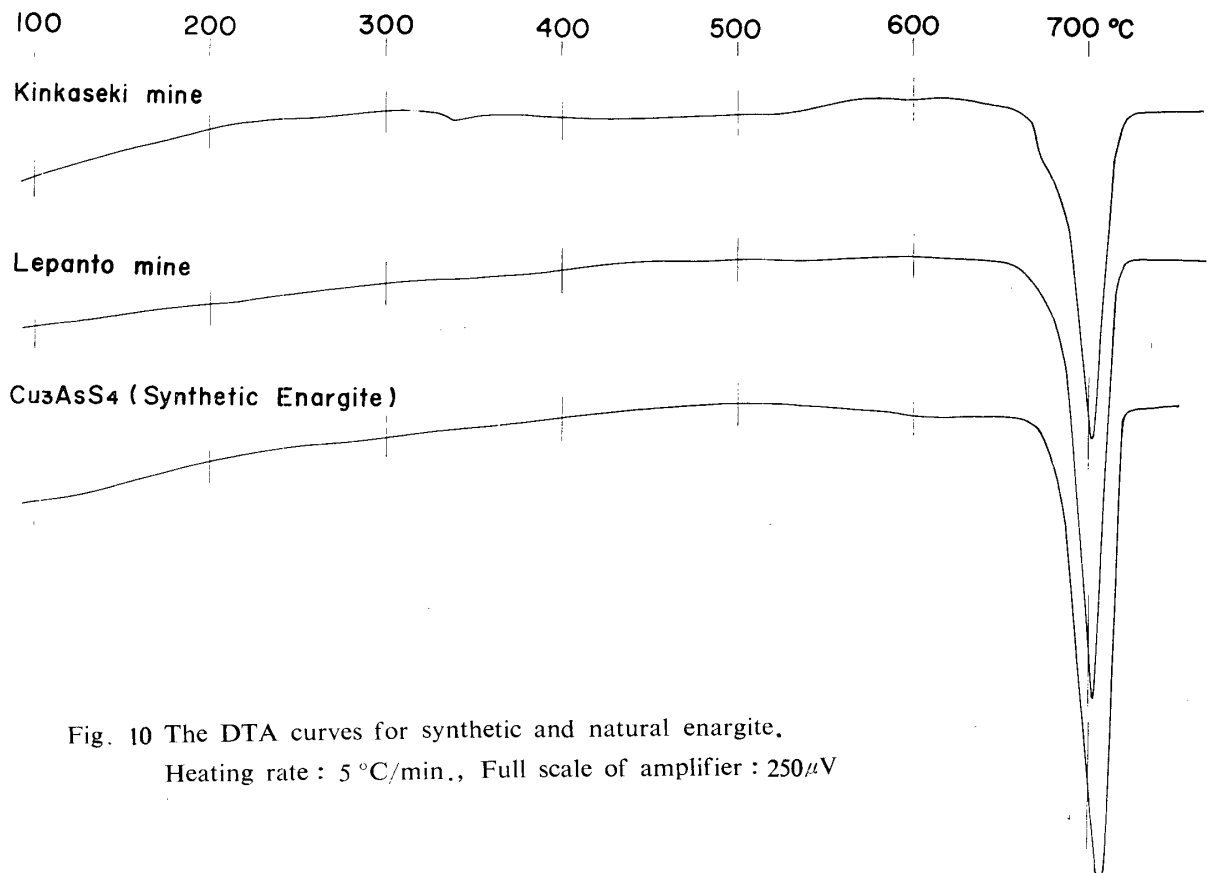


Fig. 10 The DTA curves for synthetic and natural enargite.  
Heating rate : 5 °C/min., Full scale of amplifier : 250 $\mu$ V

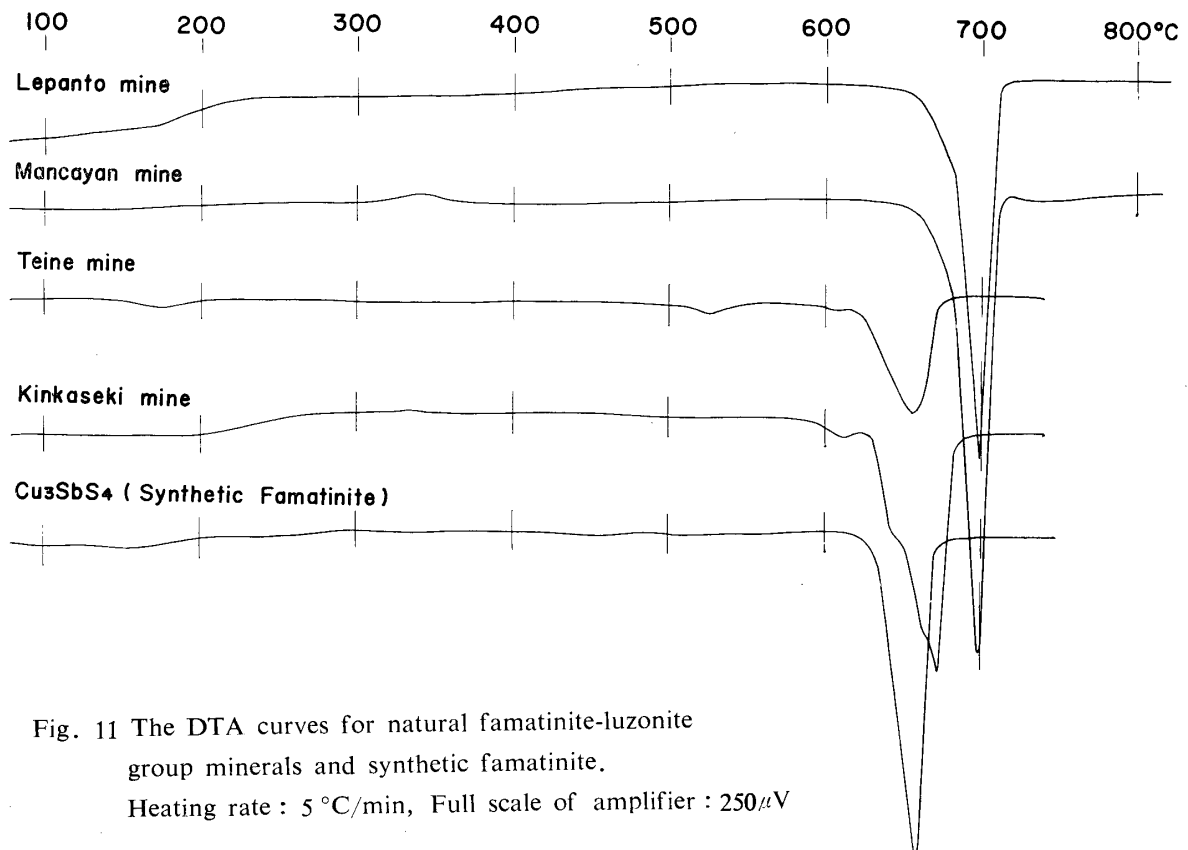


Fig. 11 The DTA curves for natural famatinite-luzonite group minerals and synthetic famatinite.

Heating rate : 5 °C/min, Full scale of amplifier : 250 $\mu$ V

えみられる。これらの違いは、Lepanto および Mancayan 産のものがほとんど純粋な luzonite\*であるに反し、手稲や金瓜石産のものはかなりの量の famatinite molecule を有する固溶体であることによると思われる。実際に金瓜石産のものを EPMA にて分析してみれば 36.2~40.6  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  mol % , 平均 37.4% の luzonite-famatinite 固溶体であることがわかった。Fig. 11には合成  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  相の DTA 曲線が併記されている。これは 618°C にはじまり 648°C にピークを有する著しい吸熱反応を呈し、その反応開始温度は手稲および全瓜石産のものに近い値を示すが、反応は急激で固溶体の溶融ではなく congruent melting を暗示している。

Skinner (1960)<sup>14)</sup>は  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ - $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ 系について研究し、 $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  相には同質 2 像の関係があり、その低温相が luzonite、高温相が enargite でその転移温度を 320°C とした。DTA に供した Lepanto および Mancayan 産のものは luzonite であるが、DTA 曲線上からは 320°C 付近にこの転移現象を示すような反応は全くみとめられない。この転移に必要な潜熱は非常に小さい疑いがある。Mancayan 産 luzonite を

\* Lepanto 産のものは  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  mol で約 1.7% , また Mancayan 産のものは約 2.1% 程度含有する (EPMA による)。

450°C 20hrs 加熱後の粉末 X 線回折結果は enargite に一致したので、それより高温側では enargite が安定であり、したがって上記の DTA 曲線に示された Lepanto および Mancayan の 650°C~700°C にみられる吸熱ピークは luzonite でなくその転移後の enargite の溶融現象を示すことになる。このピークは Fig. 10 の enargite のそれとよく一致している。Fig. 11 中手稲産のもの DTA 曲線にみられる 525°C 付近および 610°C 付近の微小吸熱反応や金瓜石産のものにみられる 610°C 付近の小さい吸熱反応などの理由についてはいまのところ明らかでない。恐らく不純物として存在する他の鉱物の影響であろう。

#### 4. 要 約

1) Bi-Sb-S 系とくに  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  系固溶体の天然産および合成物について DTA を行なった結果。

a)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  系のうち端成分相は congruent melting による著しい吸熱反応を示すが、その中間はすべて固溶体が溶融する場合に生じるゆるやかな下り勾配の DTA 曲線がみられる。この関係から  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  系には連続固溶体が想定できる。

b) 幌別鉱山産 horobestuite はその DTA から

- Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 系固溶体で、粉末X線回折の資料から、その組成は約60 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mol%に相当する
- c) 手稲鉛山産 bismuthinite の DTA 曲線も上記同様固溶体の溶融を示す形をし、純粋な bismuthinite のような congruent melting を示す急激なピークはみられない、組成上 stibio-bismuthinite に相当するものと考えられる。
- 2) Cu-Sb-As-S 系に属する天然産鉛物および合成物について DTA を試みた結果つぎのようなことがわかった。
- a) Cu<sub>2</sub>S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 系に属する chalcostibite および styloptypite にはそれぞれ551°Cおよび613°Cにはじまる congruent melting の著しいピークがみられる。
- b) 合成 tetrahedrite 相のうち Cu-Sb-S 3成分のものは Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>12.7</sub>の組成を有し、これは539°Cおよび590°Cではじまる大小2つの吸熱反応がみられる (Fig. 5)。そのうち前者はこの tetrahedrite 相の分解による styloptypite および famatinite 相の生成を意味し、後者の著しい吸熱ピークは上記分解生成物の共晶溶融の現象を示している。一方 Cu-As-S 3成分の合成 tennantite 相は上記の tetrahedrite のような分解現象はみられず、660°Cにはじまる著しい吸熱反応を呈する (Fig. 5)。これは congruent melting によるものと思われる。
- c) Fe を含む tetrahedrite たとえば (Cu<sub>0.66</sub>Fe<sub>0.14</sub>)<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> の場合、Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>12.7</sub> 相のような分解現象はみられず、646°Cにはじまる著しい吸熱ピークがみられる (Fig. 5, 6)。もちろんこれは melting をしめす反応であるが、この場合 Cu を置換する Fe の量が多くなるにしたがって溶融温度はより高くなる (Fig. 6)。
- d) 上記の合成 tetrahedrite の Cu を Fe のみでなく Ag によっても置換した ferro-argentian tetrahedrite の場合 Ag の量が多くなるにつれてその溶融温度はより低温になる (Fig. 7)。この場合溶融現象をしめす曲線の形は固溶体のそれを示している。
- e) 合成 tetrahedrite-tennantite 系固溶体について Sb と As の量比すなわち tennantite molecule が増すにつれて溶融温度が高くなる (Fig. 8)。
- f) 天然産 tetrahedrite-tennantite 系鉛物についても e) と同様な傾向がみとめられ、上北鉛山産の tennantite の溶融温度はより多くの tetrahedrite molecule を含む生野および大張鉛山産

のものより高い。また生野、大張および手稲産のもの DTA 曲線は固溶体の溶融現象を示している。

- g) 天然産および合成 enargite は670°C付近よりはじまるやや著しい単一の吸熱ピークを呈する (Fig. 10)。
- h) 天然産 luzonite 質鉛物はその famatinite molecule の含有程度によって溶融温度や溶融形式に差異がみとめられる。すなわち famatinite molecule が約1.7~2.1%程度の Lepanto および Mancayan 産のものはその含量の多い金瓜石、手稲産のものより高い融点を有し、congruent melting を呈するが、金瓜石および手稲産のものは約40°C低い溶融開始温度を有し、その形状は固溶体型の溶融を表わしている (Fig. 11)。
- i) Luzonite は低温型で転移点320°C以上では enargite に変化するが、DTA 曲線にこの転移現象を観察することができない。

上記の実験に供した鉛物試料の一部は渡辺万次郎先生、加藤昭博士、日本鉛業株式会社探査部および北海道硫黄株式会社幌別鉛業所より御恵贈して下さいましたので、厚く感謝の意を表す。また本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費助成金によった。ここに明記して謝意を表す。

#### 参 考 文 献

- 1) 荻木浅彦, 島 敏史: 山口大学工学部研究報告, 16, 99 (1965)
- 2) 荻木浅彦, 島 敏史, 北風 嵐: 山口大学工学部研究報告, 22, 203 (1971)
- 3) A. Sugaki and H. Shima: Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ., 15, 15 (1965)
- 4) A. Sugaki and H. Shima: Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ., 15, 33 (1965)
- 5) A. Sugaki and H. Shima: Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ., 16, 109 (1965)
- 6) 荻木浅彦, 島 敏史: 鉛物学会講演要旨集, 2 (1966)
- 7) G. Springer: Min. Mag., 36, 295 (1969)
- 8) G. Springer and J. H. G. Laflamme: Canad. Min., 10, 847 (1971)
- 9) K. Hayase: Min. Jour., 1, 189 (1955)
- 10) 鶴見志津夫: 岩石鉛物鉛床学会誌, 10, 288 (1933)
- 11) 渡辺武男: 岩石鉛物鉛床学会誌, 30, 80 (1943)
- 12) 渡辺万次郎: 岩石鉛物鉛床学会誌, 30, 51 (1943)
- 13) 今井秀喜: 地質学雑誌, 50, 53 (1943)
- 14) B. J. Skinner: Bull. Geol. Soc. Am., 71, 1975 (1960)

(昭和47年4月15日受理)