

Electron Probe Microanalyser による 硫化鉍物の定量分析に関する基礎的研究 (Ⅲ)

—天然産 Bi-Sb-S 系鉍物の化学組成について—

荻木 浅彦*・島 徹史*・北風 嵐*

Fundamental Study on the Quantitative Analysis of Sulfide Minerals by Electron Probe Microanalyser (Ⅲ)

—On the Chemical Composition of Natural Minerals in the Bi-Sb-S System—

Asahiko SUGAKI, Hiromi SHIMA and Arashi KITAKAZE

Abstract

The natural bismuth-antimony sulfide minerals such as horobetsuite and stibiobismuthinite were analysed by the electron probe microanalyser by means of calibration curve method. Horobetsuite from the Horobetsu mine, Hokkaido shows a typical zonal structure as shown in Fig. 1 and 2. The result of the line scanning analysis of Sb and Bi (Fig. 3) along a-b line in Fig. 2 suggests that the molecular ratio of Bi_2S_3 to Sb_2S_3 varies considerably in the single crystal. The chemical composition of horobetsuite shown in Table 2 and 3, extends from $(\text{Bi}_{0.74}, \text{Sb}_{0.26})_{2.07}\text{S}_{2.93}$ to $(\text{Bi}_{0.24}, \text{Sb}_{0.76})_{1.93}\text{S}_{3.02}$. The later value was more antimony rich than the composition of $(\text{Bi}_{0.45}, \text{Sb}_{0.55})_2\text{S}_3$ obtained by Hayase (1955).

The analytical data of bismuth-antimony sulfide minerals from the Abuta and the Teine mines were corresponded to stibiobismuthinite with the composition of the range from $(\text{Bi}_{0.95}, \text{Sb}_{0.05})_{1.99}\text{S}_{3.01}$ to $(\text{Bi}_{0.91}, \text{Sb}_{0.09})_{1.99}\text{S}_{3.01}$, and from $(\text{Bi}_{0.98}, \text{Sb}_{0.02})_{1.99}\text{S}_{3.01}$ to $(\text{Bi}_{0.95}, \text{Sb}_{0.05})_{2.00}\text{S}_{3.00}$ respectively as shown in Table 4 and 5.

1. ま え が き

筆者らはここ数年来 X線マイクロアナライザー (E PMA) を用いて硫化鉍物の定量分析に関する研究を行ってきたが、この場合標準試料の選択などに関して種々の問題があることをみとめ、これらについて検討を加えてきた。この結果の一部についてはすでに報告^{1,2)}したとおりであるが、補正法を検討した中で分析試料に組成的に近いいくつかの標準物質を用いて、検量線をつくり、これを使用して硫化鉍物の定量分析を行なう方法が、もっともより分析値を示した。そこで今回はこの検量線の方法を用いて、天然産 Bi-Sb-S 系鉍物の組成を定量分析してみた。

この Bi-Sb-S 3成分系中 Bi_2S_3 - Sb_2S_3 系については、Takahashi³⁾、荻木・島⁴⁾、Springer⁵⁾による相平

衡に関する実験的研究であり、これによれば、 Bi_2S_3 - Sb_2S_3 間に連続固溶体の存在が相平衡図の上で示されている。

天然産の Bi_2S_3 - Sb_2S_3 系の鉍物についての研究はまず早瀬喜太郎⁶⁾、Hayase⁷⁾により北海道幌別鉍山産鉍石中より Bi_2S_3 - Sb_2S_3 系のほぼ中間の組成をもつ幌別鉍が見いだされた。また、Springer⁸⁾もボリビヤおよびドイツ産 Bi_2S_3 - Sb_2S_3 系鉍物について EPMA を用いて分析し、 $(\text{Bi}_{0.98}, \text{Sb}_{0.02})_2\text{S}_3$ より $(\text{Bi}_{0.45}, \text{Sb}_{0.55})_2\text{S}_3$ までの範囲の連続固溶体のみとめているが、 $(\text{Bi}_{0.45}, \text{Sb}_{0.55})_2\text{S}_3$ - Sb_2S_3 間の組成をもつ鉍物についてはいまだ見いだされておらず、この間に固溶体の不混和領域があるかも知れないという予想がもたれている。しかし、この Springer⁸⁾の予想は上記し

た相平衡の実験結果とは一致していない。また本邦に産出したこの系の鉱物の分析資料とくに EPMA による定量分析の資料はほとんどなく、その化学組成の検討も充分でない。これらの点に関し、この系の鉱物を EPMA で定量分析し、その組成範囲を明らかにした。この結果の一部については、すでに1970年日本鉱物学会の年会において報告⁹⁾したが、その後さらに実験を進め新しい資料をえたので、それらの結果をも含めてこの機会に報告する。

2. 分析の方法

EPMA を用いて天然産 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 系鉱物の分析に用いた検量線および分析の方法についてはすでに報告⁹⁾したので、ここでは簡単に述べる程度にとどめる。分析には日立 微小部X線分析装置 XMA-5型を用い、測定条件は加速電圧 20KV、試料電流は純鉄上で $0.05\mu\text{A}$ 、測定した波長および分光結晶は Bi-L α 線: LiF, Sb-L α 線: ADP, および S-K α 線: ADP

である。分析に用いた検量線は合成した Bi_2S_3 および Sb_2S_3 の端成分試料と $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 固溶体の中間組成 $\text{Bi}_4\text{Sb}_2\text{S}_9$, $\text{Bi}_3\text{Sb}_2\text{S}_{15}$ および BiSb_3S_6 の3試料、総計5試料を用いて求めた。検量線の測定は各々の試料について分析点5箇所、各個所につき5回、20秒の計数を行なった。測定結果は Table 1 に示しているようで、Bi, Sb および S の3元素とも、それぞれの元素の濃度が増加するとともに、その計数値も増加している。Bi の検量線のBiの濃度に対するBi-L α 線の強度比は Bi 含有量の少ない側で10cps/wt%, 多い側で17cps/wt%である。Sb濃度に対するSb-L α 線の強度比は Sb 含有量の少ない側で20cps/wt, 多い側で40cps/wt%の値である。またS濃度に対する強度比は Sの少ない側で50cps/wt%, 多い側で20/wt%である。これらの検量線の濃度に対する勾配がかなり大きい値であることより、検量線として十分利用できる。分析試料の分析は各々1点の分析点を上記と同様、2秒の計数を5回行なった。

Table 1 Compositions and corrected value of the X-ray radiation intensity of synthetic sulfides in the Bi-Sb-S system.

| Specimens | Concentration of element(wt) | | | X-ray intensity (cps) | | |
|---------------------------------------|------------------------------|-------|-------|-----------------------|---------------|--------------|
| | Bi | Sb | S | Bi-L α | Sb-L α | S-K α |
| Bi_2S_3 | 81.29 | — | 18.71 | 2239 | 0 | 1275 |
| $\text{Bi}_4\text{Sb}_2\text{S}_9$ | 61.11 | 17.80 | 21.09 | 1654 | 359 | 1369 |
| $\text{Bi}_3\text{Sb}_2\text{S}_{15}$ | 40.47 | 36.00 | 23.53 | 1087 | 744 | 1476 |
| BiSb_3S_6 | 27.32 | 47.59 | 25.09 | 734 | 1068 | 1540 |
| Sb_2S_3 | — | 71.68 | 28.32 | 0 | 1795 | 1674 |

3. 分析試料

EPMA の分析に用いた試料は北海道幌別鉱山産幌別鉱 (horobetsuite), 同虻田鉱山産 Bi-Sb-S 系鉱物および同手稲鉱山産輝蒼鉛鉱である。

3.1 幌別鉱山産幌別鉱

幌別鉱山産幌別鉱については早瀬喜太郎⁶⁾, Hayase⁷⁾によりその産状、共生鉱物および鉱物学的諸性質について詳細な記載がなされている。この鉱物は一般に0.5~4mm大の針状結晶で、硫化鉄鉱中に脈状をなして自然硫黄と共生して産し、化学分析および粉末X線回析の結果から、その組成は Bi_2S_3 と Sb_2S_3 の中間の値をとり、しかも普通累帯構造を呈し、そのため Sb と Bi の比に変化があり、1:2.5~1:3.5の間に存在する (早瀬⁶⁾)。本研究に用いた試料は0.1~0.5mm程度の針状ないし長柱状結晶の集合体で、鏡下で反射多色性、異方性ともに強く、上記のように累帯構

造が普遍的にみられた。したがって EPMA を用いて累帯別に、より細かい組成的变化を検討する必要がある。

3.2 虻田鉱山産Bi-Sb-S系鉱物

虻田鉱山産 Bi-Sb-S 系鉱物は阿部宏¹⁰⁾の研究によれば硫化鉄鉱と密接に伴なって、その晶洞中に局部的に産出している。本研究に用いた試料は0.1~0.3mm程度の針状ないし長柱状結晶の集合体で、肉眼的に鉛灰色を呈し、鏡下で反射多色性、異方性とも強く、輝蒼鉛鉱と類似した光学的性質をもっている。阿部宏¹⁰⁾の報告によるとX線粉末回析および蛍光分析の結果、輝蒼鉛鉱と輝安鉱の固溶体鉱物で、上記した幌別鉱類似の鉱物であろうと推定される。しかし、化学分析値が示されていないため、固溶体組成はわかっていない。

3.3 手稲鉱山産輝蒼鉛鉱

手稲鉱山産輝蒼鉛鉱は渡辺武男¹¹⁾の研究によれば

ソル銅鉍あるいはエンプレクト鉍と密接に共生して産する。本研究に用いた輝蒼鉛鉍は第3露頭鍾, 北3号, 5番坑より産出したもので, 石英脈中ほとんど輝蒼鉛鉍のみが濃集した塊状鉍として産出する。結晶は1~5cm程の針状ないし長柱状結晶で, 鏡下において, 反射多色性, 異方性とも強く, 単独に石英中に存在する。手稻鉍山に産出するこれらの輝蒼鉛鉍の化学分析値はいまだ知られていなく, Sb_2S_3 の固溶濃度についてはわかっていない。

4. 分析結果

4.1 幌別鉍山産幌別鉍

幌別鉍山産幌別鉍は一般に growth zoning を呈しており, このような累帯構造がよく現われた結晶の反射電子線像を Fig. 1 に示した。この写真中でほぼ中央部を拡大してとった反射電子線像, Bi-L α 線, Sb-L α 線および S-K α 線像を Fig. 2 に示した。これらの写真に見られるよう, 累帯構造し各帯の境界はかなり明瞭であり, またそれらの組成の差もかなりあるようにみえる。Fig. 2 A の中央部に白くあらわれた部分では Bi が多く, その両側に黒くあらわれた部分では逆に Sb が多く含まれている。Fig. 2 A の a-b 線にそって Bi, Sb およびの線分析を行なった結果を Fig. 3 に示しているが, Sb の多い部分では Bi が少なく, 逆に Bi の多い部分では Sb が少なく現われている。また Fig. 2 C の左側に幅広く現われている Sb の多い累帯も Fig. 3 の線分析の結果から数 μ 幅の細い累帯よりなっていることがわかる。このことは Fig. 2 A の反射電子線像からも推測される。この a-b 線にそって約20 μ 間隔で定量分析を行なった。えられた結果を Table 1 に示し, 化学量論的な化学式 (Bi_x



Fig. 1 The reflected electron image of horobetsuite with zonal structure from the Horobetsu mine

$Sb_y)_2S_3$ と比較しやすいように, Bi, Sb および S の原子数の総計が5となるように分析値より計算した値を Table 2 の下段に示した。この累帯構造のなかで最も Bi の多い部分の組成は $(Bi_{0.74}, Sb_{0.26})_{2.07}S_{2.93}$ で, また Sb の最も多い部分のそれは $(Bi_{0.24}, Sb_{0.76})_{1.98}S_{3.02}$ となり, 非常に組成範囲の広い累帯構造であることがわかった。

この上記の結晶のほか, 他の結晶約10個程度について各粒の任意の一点を分析し, その結果を Table 3 にかかげた。またこの表中には11および12のように参考までに Hayase の分析値が比較資料として示されている。表からわかるように, 各々の結晶粒によって

Table 2 Chemical composition of horobetsuite with zonal structure from the Horobetsu Mine

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------|---|------|------|------|---|------|------|------|---|------|------|-------|
| Bi | 64.5 | 66.2 | 55.7 | 29.5 | 26.4 | 33.2 | 40.7 | 62.2 | 50.8 | 61.9 | 61.8 | 56.9 |
| Sb | 15.2 | 13.8 | 22.0 | 45.1 | 49.4 | 41.6 | 34.5 | 16.6 | 26.2 | 16.5 | 17.2 | 22.4 |
| S | 20.9 | 19.5 | 21.1 | 25.3 | 26.0 | 24.6 | 23.9 | 20.8 | 22.3 | 20.7 | 20.8 | 22.3 |
| Total | 100.6 | 99.5 | 98.8 | 99.9 | 101.8 | 99.4 | 99.1 | 99.6 | 99.3 | 99.1 | 99.8 | 101.6 |
| 1) | $(Bi_{0.71}, Sb_{0.29})_{2.00}S_{3.00}$ | | | 5) | $(Bi_{0.24}, Sb_{0.76})_{1.98}S_{3.02}$ | | | 9) | $(Bi_{0.53}, Sb_{0.47})_{1.98}S_{3.02}$ | | | |
| 2) | $(Bi_{0.74}, Sb_{0.26})_{2.07}S_{2.93}$ | | | 6) | $(Bi_{0.32}, Sb_{0.68})_{1.98}S_{3.02}$ | | | 10) | $(Bi_{0.69}, Sb_{0.31})_{2.01}S_{2.99}$ | | | |
| 3) | $(Bi_{0.60}, Sb_{0.40})_{2.03}S_{2.97}$ | | | 7) | $(Bi_{0.41}, Sb_{0.59})_{1.96}S_{3.04}$ | | | 11) | $(Bi_{0.68}, Sb_{0.32})_{2.01}S_{2.99}$ | | | |
| 4) | $(Bi_{0.28}, Sb_{0.72})_{1.97}S_{3.03}$ | | | 8) | $(Bi_{0.69}, Sb_{0.31})_{2.01}S_{2.99}$ | | | 12) | $(Bi_{0.67}, Sb_{0.40})_{1.98}S_{3.02}$ | | | |

* $x+y=1.0$

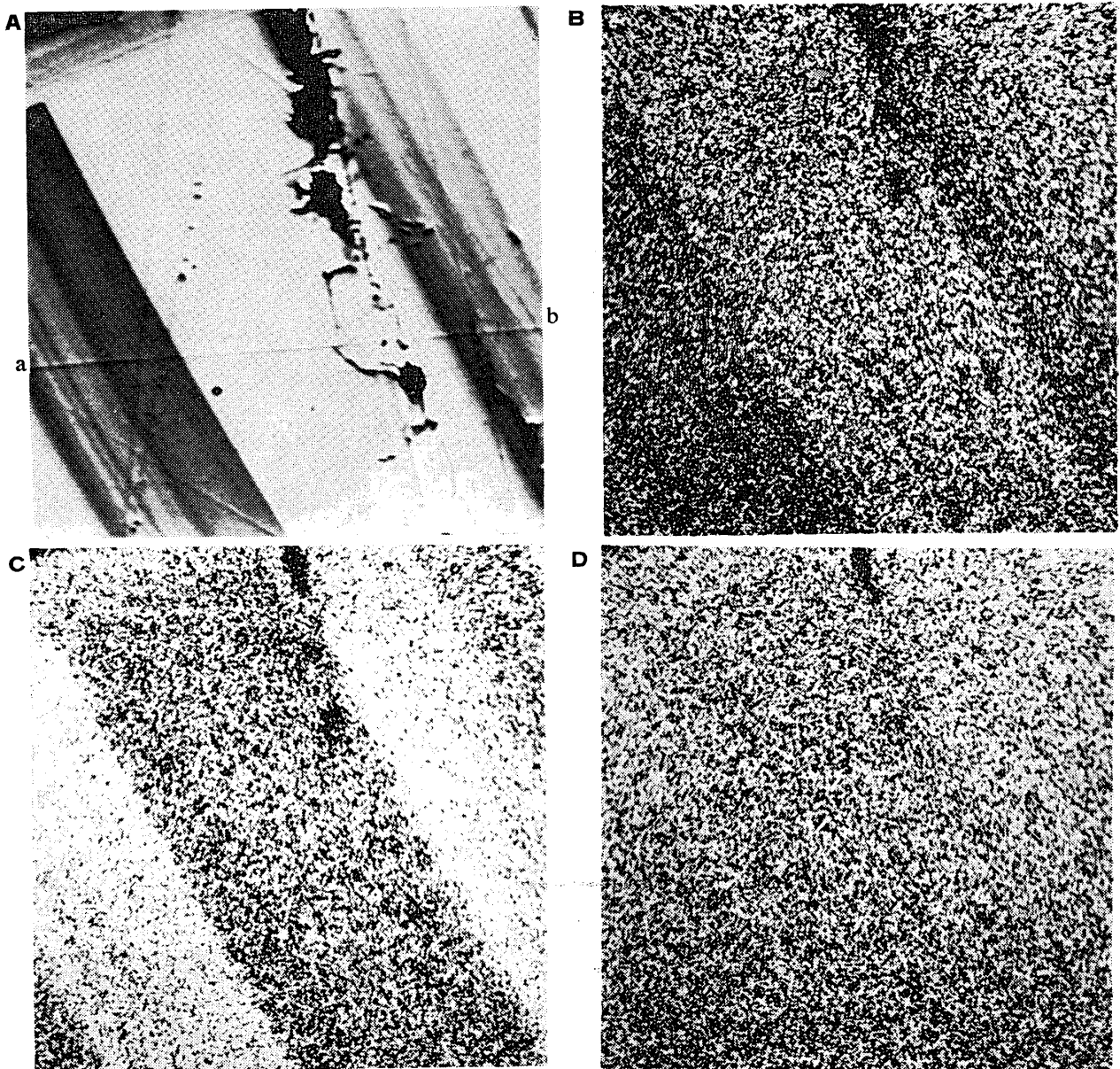


Fig. 2 Horobetsuite with zonal structure

A : Reflected electron image

B : Bi-L α line image

C : Sb-L α line image

D : S-K α line image

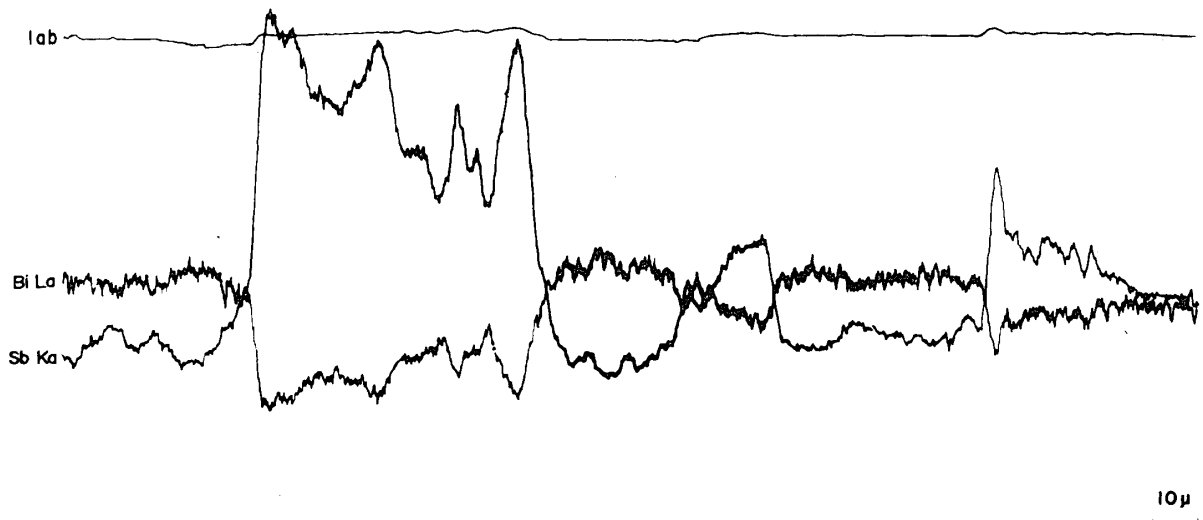


Fig. 3 Line scanning analysis of Bi and Sb along a-b line in Fig. 2-A

Table 3 Chemical composition of some crystals of horobetsuite from the Horobetsu Mine

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11* | 12* |
|-------|---|-------|-------|-------|---|-------|------|------|---|------|-------|--------|
| Bi | 54.7 | 49.2 | 48.4 | 49.6 | 52.5 | 65.2 | 48.8 | 45.2 | 46.0 | 40.0 | 56.93 | 44.80 |
| Sb | 24.5 | 29.5 | 29.4 | 28.0 | 25.7 | 15.6 | 27.8 | 30.4 | 30.0 | 35.6 | 21.49 | 32.30 |
| S | 21.9 | 22.2 | 22.7 | 22.6 | 21.7 | 20.5 | 22.9 | 22.9 | 23.0 | 24.2 | 21.57 | 23.00 |
| Total | 101.1 | 100.9 | 100.5 | 100.2 | 99.9 | 101.3 | 99.5 | 98.5 | 99.0 | 99.8 | 99.99 | 100.10 |
| | 1) (Bi _{0.56} , Sb _{0.44}) _{2.02} S _{1.98} | | | | 5) (Bi _{0.54} , Sb _{0.46}) _{2.03} S _{2.97} | | | | 9) (Bi _{0.47} , Sb _{0.53}) _{1.97} S _{3.03} | | | |
| | 2) (Bi _{0.49} , Sb _{0.51}) _{2.04} S _{1.96} | | | | 6) (Bi _{0.71} , Sb _{0.29}) _{2.04} S _{2.96} | | | | 10) (Bi _{0.40} , Sb _{0.60}) _{1.96} S _{3.04} | | | |
| | 3) (Bi _{0.49} , Sb _{0.51}) _{2.01} S _{1.99} | | | | 7) (Bi _{0.51} , Sb _{0.49}) _{1.97} S _{3.03} | | | | 11)* (Bi _{0.61} , Sb _{0.39}) _{2.00} S _{3.00} | | | |
| | 4) (Bi _{0.51} , Sb _{0.49}) _{2.00} S _{3.00} | | | | 8) (Bi _{0.46} , Sb _{0.54}) _{1.98} S _{3.02} | | | | 12)* (Bi _{0.45} , Sb _{0.55}) _{2.00} S _{3.00} | | | |

*Analytical data from Hayase (1955)

かなりの組成的变化がみられる。が累帯構造をもっているために生じたと考えられる。また Hayase の示した分析値は Table 1 および 2 に示された分析値の平均的な値であり、幌別鉍山産鉍石にみられる実際の分析値は Hayase のかかげた組成より、より広範囲な組成を有することが明になった。

4・2 虻田鉍山産 Bi-Sb-S 系鉍物

北海道虻田鉍山産 幌別鉍類似の Bi-Sb-S 系鉍物を Bi, Sb および S の検量線を用いて分析した。その結果は Table 4 のようで、幌別鉍と同様 (Bi_x, Sb_y)₂S₃、原子数の総計が 5 となるように計算した値を下段に示している。虻田鉍山産 Bi-Sb-S 系鉍物の組成

は (Bi_{0.95}, Sb_{0.05})_{1.99}S_{3.01} から (Bi_{0.91}, Sb_{0.09})_{1.99}S_{3.01} の範囲内にあり、結晶粒あるいは結晶粒ごとの化学組成の差はあまり大きくなく、累帯構造を示さない。この虻田鉍山産鉍物は Bi₂S₃ 中におよそ 5~9 mol %Sb₂S₃ を固溶した Stibiobismuthinite に相当する。

4・3 手稲鉍産輝蒼鉛鉍

北海道手稲鉍山産輝蒼鉛鉍の EPMA による分析結果を Table 5 に示し、下段にその化学式を示した。手稲鉍山産輝蒼鉛鉍の組成は (Bi_{0.95}, Sb_{0.05})_{2.00}S_{3.00} より (Bi_{0.98}, Sb_{0.02})_{1.99}S_{3.01} の範囲内にあり、およそ

Table 4 Composition of stibiobismuthinite from Abuta Mine

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------|---|--------|------|-------|---|-------|-------|------|
| Bi | 78.0 | 78.8 | 78.6 | 75.9 | 76.1 | 77.8 | 79.0 | 77.2 |
| Sb | 2.7 | 2.6 | 3.0 | 4.6 | 4.3 | 3.7 | 2.4 | 3.4 |
| S | 18.8 | 19.3 | 18.7 | 19.7 | 19.4 | 18.9 | 19.2 | 18.8 |
| Total | 99.5 | 1100.7 | 00.3 | 100.2 | 99.8 | 100.4 | 100.6 | 99.4 |
| | 1) (Bi _{0.94} , Sb _{0.06}) _{2.02} S _{2.98} | | | | 5) (Bi _{0.91} , Sb _{0.09}) _{1.99} S _{3.01} | | | |
| | 2) (Bi _{0.95} , Sb _{0.05}) _{1.99} S _{3.01} | | | | 6) (Bi _{0.92} , Sb _{0.08}) _{2.03} S _{2.97} | | | |
| | 3) (Bi _{0.94} , Sb _{0.06}) _{2.04} S _{2.93} | | | | 7) (Bi _{0.95} , Sb _{0.04}) _{2.00} S _{3.00} | | | |
| | 4) (Bi _{0.91} , Sb _{0.09}) _{1.93} S _{3.02} | | | | 8) (Bi _{0.93} , Sb _{0.07}) _{2.02} S _{2.98} | | | |

2~5 mol % Sb₂S₃ を固溶した stibiobismuthinite に相当し、この組成範囲は虻田鉍山産のそれとほぼ同

じ程度である。また結晶粒内あるいは結晶粒の違いによる組成の差はわずかで、累帯構造を示さない。

Table 5 Composition of stibiobismuthinite from Teine Mine

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------|------|-------|------|------|-------|------|
| Bi | 77.8 | 80.2 | 78.9 | 80.7 | 79.9 | 80.5 |
| Sb | 2.4 | 1.2 | 2.1 | 1.2 | 1.6 | 1.0 |
| S | 19.4 | 18.6 | 18.3 | 18.9 | 18.5 | 18.3 |
| Total | 99.6 | 100.0 | 99.3 | 99.6 | 100.0 | 99.8 |

- 1) $(\text{Bi}_{0.95}, \text{Sb}_{0.05})_{1.97}\text{S}_{3.03}$
- 2) $(\text{Bi}_{0.98}, \text{Sb}_{0.02})_{2.02}\text{S}_{2.98}$
- 3) $(\text{Bi}_{0.96}, \text{Sb}_{0.04})_{2.05}\text{S}_{2.95}$
- 4) $(\text{Bi}_{0.98}, \text{Sb}_{0.02})_{2.01}\text{S}_{2.99}$
- 5) $(\text{Bi}_{0.97}, \text{Sb}_{0.03})_{2.04}\text{S}_{2.96}$
- 6) $(\text{Bi}_{0.98}, \text{Sb}_{0.02})_{2.04}\text{S}_{2.96}$

5. 天然産 Bi_2S_3 - Sb_2S_3 系鉱物の組成

北海道幌別鉱山産幌別鉱, 虻田および手稲両鉱山産 stibiobismuthinite の分析値は Bi および Sb の金属元素と S の比は 3.91 : 6.09 から 4.14 : 5.86 の範囲内にあり, Tables 2, 3, 4 および 5 に示した 総計 36 個の分析値の平均は 4.006 : 5.994 の比であり, その標準偏差は 0.05 で, ほぼ Bi_2S_3 - Sb_2S_3 の join 上にある。またこれらの組成は $(\text{Bi}_{0.98}, \text{Sb}_{0.02})_{1.99}\text{S}_{3.01}$ から $(\text{Bi}_{0.24}, \text{Sb}_{0.76})_{1.98}\text{S}_{3.02}$ の範囲に分布している, 最も Sb に富んだ $(\text{Bi}_{0.24}, \text{Sb}_{0.76})_{1.98}\text{S}_{3.02}$ なる組成は Springer のえた $(\text{Bi}_{0.45}, \text{Sb}_{0.55})_2\text{S}_3$ の組成より Sb に富む組成である。なお本研究でえた分析結果の考察および相平衡実験結果との比較検討については別の機会に報告する予定である。

6. 要 約

北海道幌別鉱山, 虻田鉱山および手稲両鉱山産 Bi-Sb-S 系鉱物を EPMA を用いて分析し, つぎのような結果をえた。

1) 幌別鉱山産幌別鉱は一般に累帯構造をもち, そのため化学組成の範囲が $(\text{Bi}_{0.74}, \text{Sb}_{0.26})_{2.07}\text{S}_{2.93}$ から $(\text{Bi}_{0.24}, \text{Sb}_{0.76})_{1.98}\text{S}_{3.02}$ まで変化し, 各累帯の組成の差異も著しい。上記のように幌別鉱山産のいわゆる幌別鉱は組成的に不均一な鉱物である。

2) 虻田鉱山産 Bi-Sb-S 系鉱物は EPMA の分析の結果 Sb を少量固溶した stibiobismuthinite であった。分析値は $(\text{Bi}_{0.95}, \text{Sb}_{0.05})_{2.00}\text{S}_{3.00}$ より $(\text{Bi}_{0.91}, \text{Sb}_{0.09})_{1.99}\text{S}_{3.01}$ の範囲内にあり, 上記幌別鉱に比べてその組成範囲は非常に小さくほぼ均質な鉱物である。

3) 手稲鉱山産輝蒼鉛鉱は虻田鉱山産試料と同様に Sb を微量含む stibiobismuthinite に相当し, その組成は $(\text{Bi}_{0.98}, \text{Sb}_{0.02})_{1.99}\text{S}_{3.01}$ から $(\text{Bi}_{2.95}, \text{Sb}_{0.05})_{2.00}\text{S}_{3.00}$ の範囲で, 虻田鉱山産試料とほぼ同じ組成を有する。

4) 上記の幌別鉱, stibiobismuthinite の分析果から, この系の鉱物が Bi_2S_3 から $(\text{Bi}_{0.74}, \text{Sb}_{0.26})_2\text{S}_3$ までの幅広い連続固溶体を形成していることが知られた。

謝辞 実験に供した幌別および虻田両鉱山の鉱石は北海道硫黄 K.K. 幌別鉱業所, 桜井欽一博士および加藤昭博士より御恵与いただいたもので, この方々に厚くお礼申し上げます。また手稲鉱山産鉱石の採取に際し御便宜, 御案内をいただいた千才鉱山 K.K. 手稲鉱業所の皆様に感謝する。なお本研究に用いた費用の一部は文部省科学研究費によることを付記し謝意を表する。

文 献

- 1) 荻木浅彦, 島 敏史, 北風 嵐: 山口大学工学部研究報告, **21**, 209—219 (1970)
- 2) 荻木浅彦, 島 敏史, 北風 嵐: 山口大学工学部研究報告, **23**, 103 (1973)
- 3) Y. Takahashi: Mem. Coll. Sci., Kyoto Univ., Ser. A, **4**, 47—50 (1920)
- 5) 荻木浅彦, 島 敏史: 鉱物雑, **8**, 196 (1966)
- 5) G. Springer: Canad. Miner., **10**, 847—853 (1971)
- 6) 早瀬喜太郎: 鉱山地質, **2**, 177—184 (1952)
- 7) K. Hayase: Miner. Jour., **1**, 188—197 (1955)
- 8) G. Springer: Miner. Mag., **37**, 294—295 (1969)
- 9) 荻木浅彦, 島 敏史, 北風 嵐: 鉱物雑, **10**, 120—121 (1970)
- 10) 阿部 宏: 岩鉱, **48**, 88—96 (1962)
- 11) 渡辺武男: 岩鉱, **30**, 74—85 (1943)

(昭和47年12月15日受理)