

# 鉍石鉍物の示差熱分析 (II)

—Cu-Fe-S系鉍物について—

荻木 浅彦\*・島 徹史\*・北風 嵐\*

The Differential Thermal Analysis of Ore Minerals (II)

—On Minerals of the System Cu-Fe-S—

Asahiko SUGAKI, Hiromi SHIMA and Arashi KITAKAZE

## Abstract

Differential thermal analysis (DTA) was performed on natural and synthetic minerals of the system Cu-Fe-S to detect their thermal behavior such as phase change. It was carried out by method analyzing in nitrogen atmosphere or by method using a sealed vacuum silica tube as sample holder. Calcined aluminum oxide was employed as an inert material. The rate of ascending temperature was regularly 5°C/min. during the analysis. The DTA curves (Fig. 3) of pyrite show a large endothermic reaction beginning at 690°C or 722°C at which phase change from pyrite to pyrrhotite occurs. The curves (Fig. 4) of natural pyrrhotite present two endothermic peaks which correspond to  $\gamma$ -type magnetic anomaly and  $\beta$ -type magnetic transformation at 240°C and 320°C respectively. The  $\beta$  transformation of monoclinic pyrrhotite requires more large amount of the latent heat than that of hexagonal pyrrhotite. The DTA curves (Fig. 8) of covellite by both methods of the evacuated silica tube and nitrogen atmosphere show a strong endothermic reaction beginning at 508°C and 475°C respectively. It seems to indicate formation of digenite by dissociation of covellite. The curves (Fig. 9) of chalcocite also show large and small endothermic peaks beginning at temperature from 100°C to 105°C and at temperature from 400°C to 460°C, corresponding to two transitions from orthorhombic to hexagonal form and from hexagonal to cubic form respectively. The curves (Fig. 10) of chalcopyrite have a distinct endothermic peak which seems to represent the latent heat of transformation from  $\alpha$ -form of tetragonal lattice to  $\gamma$ -form of cubic face centered lattice, beginning at 554°C (evacuated silica tube) or 540°C (nitrogen atmosphere). The curves (Fig. 11) of bornite indicate an endothermic reaction with two steps at approximate 200°C and 270°C. It is considered to represent the high-low inversion of bornite polymorphism. Cubanite is also found to transform from low temperature form to high temperature form by the DTA curves (Fig. 12) showing a distinct endothermic peak beginning at 254°±3°C. In the case of the reaction accompanied with dissociation of sulfur, the reaction temperature obtained by both methods differs. Namely such an endothermic reaction in the nitrogen atmosphere occurs at lower temperature than that of the means using the evacuated silica tube method.

\* 資源工学科

## 1. ま え が き

筆者の1人荻木<sup>1)</sup>は1959年日本地質学会年會において  $\text{Cu}\cdot\text{Fe}\cdot\text{S}$  系鉱物、主として天然産黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、黄銅鉱、斑銅鉱、キューバ鉱などの示差熱分析の結果について述べた。その分析はすべて窒素ガスのふんい気中で、手動で行なわれたが、その後真空封入管を用いて分析ができるように別の装置を試作し、かつこれを手動による実験技術上の誤差が入らないよう自動自記式とした。これについてはすでに報告<sup>2)</sup>したが、現在この装置を用いて多くの天然産および合成の鉱石鉱物について示差熱分析が行なわれている。これらについての実験結果は機会あるごとに報告する予定であるが、ここではこれらのうちもっとも普遍的に産する  $\text{Cu}\cdot\text{Fe}\cdot\text{S}$  系鉱物について、窒素ガスふんい気および真空封入管中における示差熱分析（以下 DTAと略記する）の結果について両者を比較しながら報告する。もっとも筆者らが行なっている示差熱分析の目的は粘土鉱物などのように鉱物の同定のためではなく、硫化鉱物の相変化、すなわち相転移、固溶、分解、解離、熔融などの起こる温度を知るためのもので、熱分析中酸化などによる組成の変化が起こらないようにしなければならない。そのために上記のように真空および窒素不活性ガスなどを用いたが、ただ同定であれば *McLanghlin*<sup>3)</sup>などの実験のように空気中の分析でもこと足りる場合がある。

## 2. 実験の方法

## 2.1 窒素ガスふんい気法

この装置や実験の方法は *Takeuchi, Sugaki* および *Tashiro*<sup>4)</sup>によって記載された DTA と同じ方法で行なわれ、その装置は Fig. 1 のように、窒素ガス（日本酸素 *K.K.* 製高純度ガス  $\text{N}_2$  99.7% 以上）は使用前に濃硫酸、五酸化リン、塩化カルシウムにて水分を除去する一方、ピロガロール *KOH* 水溶液および約  $500^\circ\text{C}$  に加熱した銅網を通して脱酸精製した。熱分析用の電気炉としては  $\phi 1.2\text{mm}$  カンタル線捲管状横型を用い、炉心管（内径  $40\text{mm}$ ）の内側に不透明石英管（内径  $25\text{mm}$ ）を入れ、これに上記の精製窒素ガスを通じた。試料容器としては磁製のものを用い、容器内は2室に分かれ、分析試料と基準物質がつけられた。この場合試料室は比較的大きく、これに一杯つめるには  $1.5\text{g}$  ないし  $2.0\text{g}$  の量が必要であり、試料の量が少ない場合にはその底にアルミナをしき、その上部に分析試料をつめた。基準物質にはアルミナを用いた。この試料容器が上記の不透明石英管中とくに温度分布のよい均熱部に置かれるように、石英管の電気炉内の位置や容器の石英管内の配置に意が払われた。熱電対には径  $0.6\text{mm}$  のクロメル-アルメルが用いられ、測温用は基準試料（アルミナ）室中分析試料室との境に近く、示差熱用は両試料室のそれぞれ中央部にその接点が置かれ、測温用熱電対は冷接点（氷点）をへて懸垂型高温度計

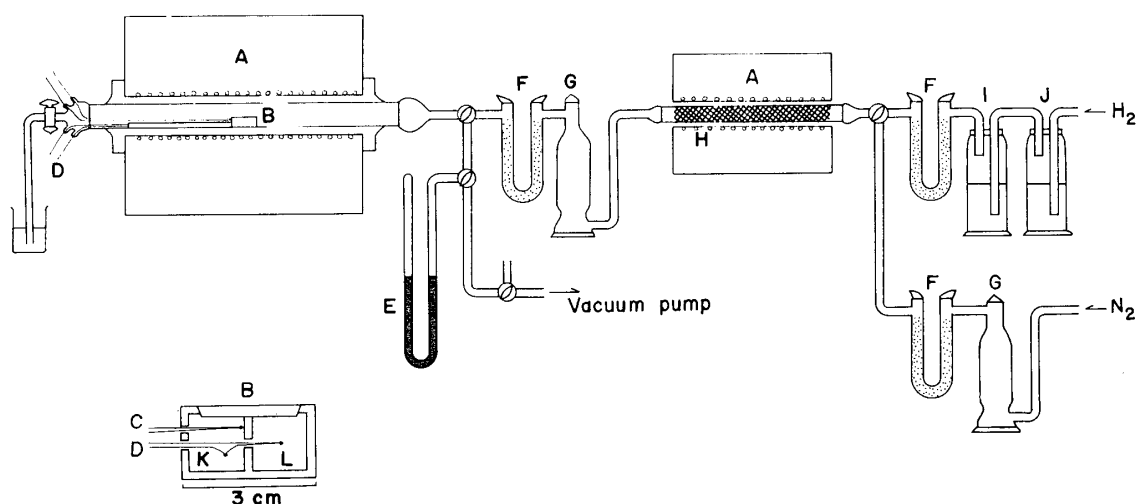


Fig. 1. Apparatus of differential thermal analysis in the nitrogen atmosphere and gas refinement

A : Electric furnace  
 C : Thermocouple  
 E : Mercury manometer  
 G : Phosphorus pentoxide ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )  
 I : Concentrated sulfuric acid  
 K : Inert material

B : Sample holder (porcelain)  
 D : Differential thermocouples  
 F : Calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ )  
 H : Copper net  
 J : Aqueous alkali pyrogallol solution  
 L : Analyzing sample

(千野製作所 201型) へ、また示差熱用のそれは冷接点、抵抗箱 (普通 1000Ω) をへて反照検流計 (横河電機製作所 G-3 C級, 感度:  $24 \times 10^{-10} \text{A}$ ,  $0.29 \times 10^{-6} \text{V}$  臨界制動抵抗:  $64 \Omega$ , 線輪抵抗:  $55.3 \Omega$ , 周期 8.4sec) へそれぞれ接続され、検流計の値はランプスケールにて読みとられた。昇温は電気炉に直結されたスライダック (東芝製 2 KVA, 入力 100V, 出力 0~130V, 最大電流 20A) にて手動で行なわれ、 $5^\circ \text{C}/\text{min}$  の速度で直線的に昇温できるよう電気炉の特性を示す温度—電流曲線があらかじめつくられた。

窒素ガスを導入する前に、回転式真空ポンプによって石英管内をはじめガス精製装置などすべての回路を排気し、真空ポンプを止めた後しばらく水銀マンオメーターを観察して真空もれによる空気の侵入がないことを確かめた後、窒素ガスを徐々に回路内に導入し、ガス圧が大気より水銀柱で数 cm 高くなった時に大気への放出コックを開き、水を満たした洗滌瓶を通してガスを空気中に放出し、そのままの状態約 30 分間ガスを流しつづけた。つぎにガス圧を減じて、石英管内の圧力が大気圧よりごくわずか (水中で約 10 cm 程度) 高くなるように調節し、ガスの流動を生じないような状態での窒素ガスふんい気を作り、熱分析を始めた。したがって、ガスは昇温による膨脹でわずかつつ大気へ放出されることになる。クロメル—アルメル熱電対の分析試料に接する部分は硫化物との反応のため侵されるので、この部分は細い硬質ガラス管または硼砂によって被覆された。しかし、これ以外の部分は磁製の絶縁管にて覆われるが、裸線のまま露出する部分もあり、このような箇所は硫化物の解離によって生じる硫黄蒸気で侵され、その著しい場合は数回の実験で断線し、取り換えなければならなかった。上記の脱酸素用銅網も使用によってしだいに酸化するので、ときどき  $800 \sim 900^\circ \text{C}$  に加熱した状態で水素ガスを通じて還元を行なった。この装置では主として室温より  $600^\circ \text{C}$  付近までの低温部の DTA 曲線がえられ、とくに試料室が大きいので微量試料の分析には適さないが、潜熱の小さい order-disorder 転移などの発見や確認には試料を多量用いる必要がある。このような場合には有効であった。試料が少ない場合や  $1000^\circ \text{C}$  付近までの熱分析が必要なときにはつぎに述べる真空封管法によった。

## 2.2 石英ガラス真空封管法

この装置や分析の方法についてはすでに荻木・島<sup>2)</sup> がくわしく述べているので、ここでは触れない。その後測温および示差熱用熱電対を裸線より integral

sheath thermocouple に取り換え、クロメル—アルメル線が高温で酸化されて断線するのを防いだ。使用した integral sheath 式の熱電対は British Insulated Callender's Cables Ltd (BICC) 製で sheath は stainless steel よりなり、その外径 1.6 mm, 熱電対の素線 (クロメル—アルメル) 径 0.3 mm のものである。また示差熱電対の起電力差を自記させるための直流増幅器を大倉電気製 AM-1001 型に取り換えた。これによって  $100 \mu \text{V}$  フルスケールより増幅度を上げた場合でもドリフトは少なくなり、良好な DTA 曲線がえられた。またこの増幅器には示差熱記録の 0 点を任意の位置に移すことのできる zero set が組みこまれており、このためこれまで使用していた connection box は不要となり、回路よりはずした。試料容器は内径 5 mm の一端封じた透明石英管を用い、その底に熱電対の入りうる径約 2.0 mm, 深さ 3~4 mm のくぼみをつけ、分析試料 0.2~0.5 g を入れた後、真空ポンプで  $10^{-3} \text{mmHg}$  程度の真空にし密封した。この封入管の長さは約 4 cm。基準物質としてはアルミナを用い、硫化鉍物同様石英管中に真空封入した。熱分析は PID 自動温度制御方式により昇温率  $5^\circ \text{C}/\text{min}$  を保持させ、温度および示差熱起電力は 6 点自動記録計により同一チャート上に自記された。PID の条件は P: 12%, I: 50 min, D: 0 min であった。

## 3. 示差熱分析結果

### 3.1 予備実験

真空封管による DTA 装置についての予備的実験や温度に対する補正についてはすでに詳しく述べた<sup>2)</sup> ので、ここでは窒素ガスふんい気中での予備実験についてのみ簡単にふれる。まず電気炉の均熱性や電気炉内の試料室の位置を検査するため分析試料室および基準物質室の両方にアルミナをつめて DTA 曲線を求めた。その結果は Fig. 2 の曲線 (I) のようで、ほぼ水平に近い基準線をえた。また窒素ガス中の酸素が完全に除去されているかを調べるため、金属銅の粉末を用いて DTA を試みた結果 Fig. 2 の曲線 (II) をえた。この曲線からは酸化現象は考えられないし、実験の終了した後窒素気流中で室温まで冷却した金属銅には酸化のあとが全く認められなかった。また Fig. 2 の曲線 (III) はブラジル産石英で  $\alpha$ - $\beta$  転移点が明瞭に認められ、この吸熱は  $573^\circ \text{C}$  に始まり  $579^\circ \text{C}$  にピークを有する。この結果は石英の  $\alpha$ - $\beta$  転移点によく一致する。なおこの DTA に用いた温度計の指示値は純金属の 蒼鉛 ( $271^\circ \text{C}$ ), 亜鉛 ( $419^\circ \text{C}$ ), アルミニウム

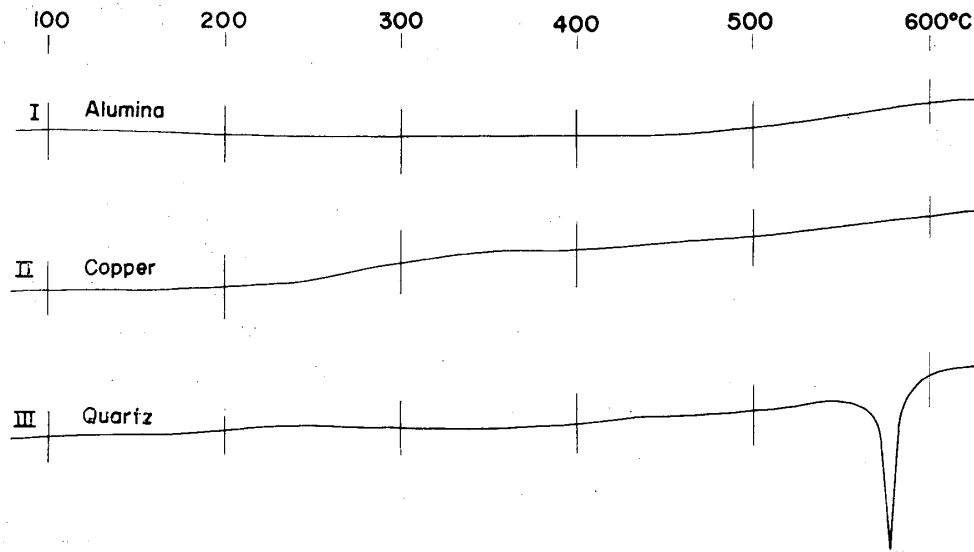


Fig. 2. Differential thermal curves for alumina, metallic copper and Brazilian quartz in nitrogen atmosphere

(660°C), および銀 (961°C) の融点測定によって補正された。その補正值は+2°~+4°Cであった。上記の予備実験の結果より、この方法によっても無酸素状態での DTA ができることがわかる。

### 3.2 黄鉄鉱

秋田県花岡鉱山および宮城県万蔵鉱山産黄鉄鉱を、それぞれ真空封管および窒素ガスふんい気中で行なった DTA の結果が Fig. 3 に示されている。これで見られるように常温より600°Cまでは熱的变化が全くみられないが、それぞれ722°Cおよび690°Cに始まる著しい吸熱反応が認められる。この反応は黄鉄鉱が解離して硫黄分を失い、六方型磁硫鉄鉱に変化する現象を示

すものと思われ、そのうち真空封管のものはKullerud およびYoder の研究<sup>5)</sup>による condense diagram の黄鉄鉱⇌磁硫鉄鉱+液相+蒸気相の invariant point (743°C) に相当し、黄鉄鉱の incongruent melting を示すことになる (p.563, Fig.11)。一方窒素ガスふんい気中のそれは Kullerud およびYoder<sup>5)</sup> の圧力約1気圧の時の黄鉄鉱⇌磁硫鉄鉱+蒸気相の反応 (p.559, Fig. 8 および p.561, Fig. 9) に当たり、当然のことながら反応温度は真空封管のそれより低くなる。

### 3.3 磁硫鉄鉱

山口県河山および桜郷、宮城県楨峰、島根県都茂、

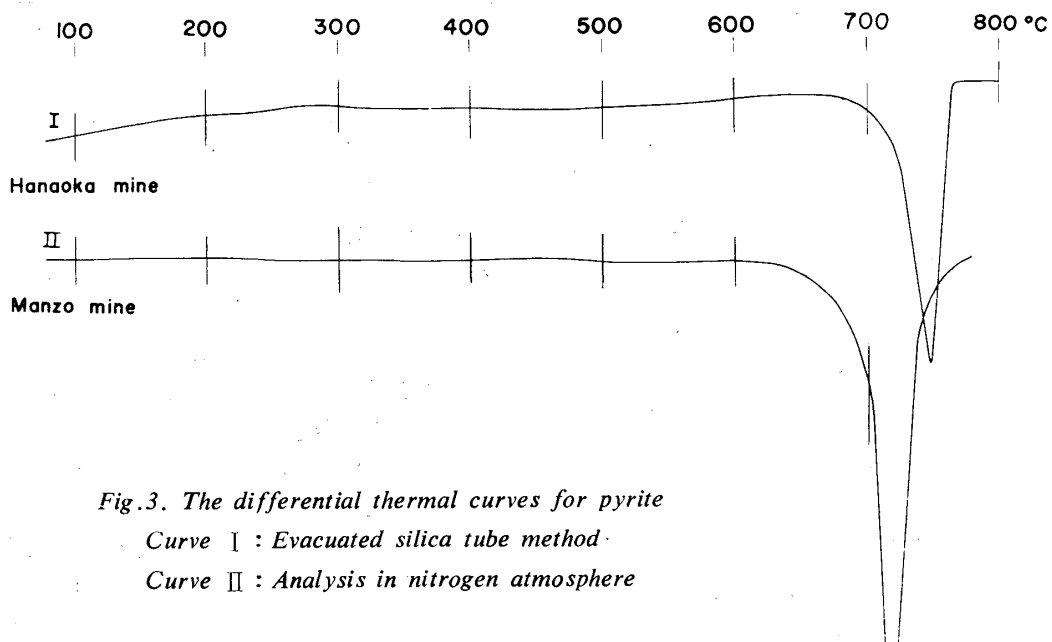


Fig. 3. The differential thermal curves for pyrite  
Curve I : Evacuated silica tube method  
Curve II : Analysis in nitrogen atmosphere

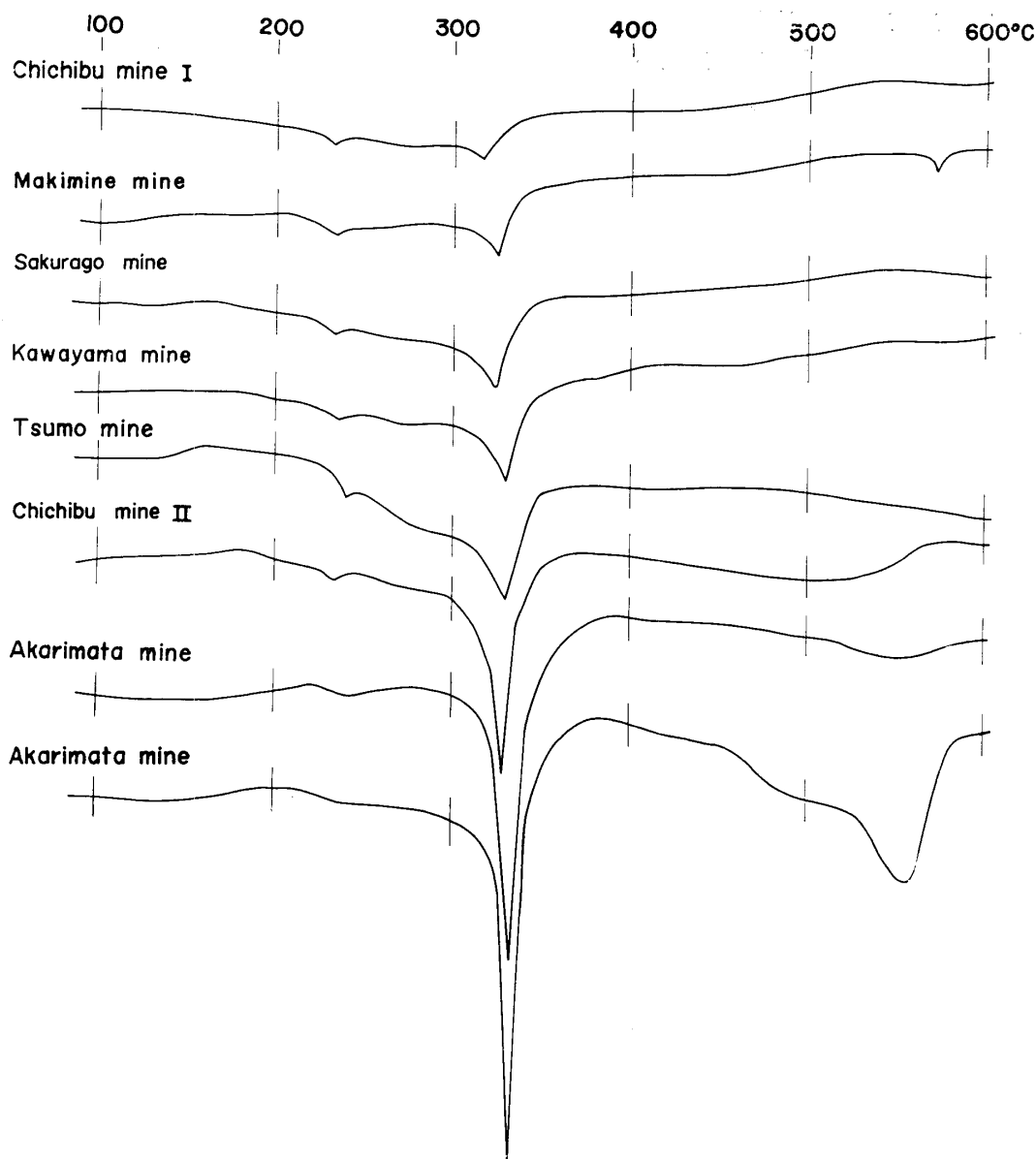


Fig. 4. DTA curves for natural pyrrhotite in nitrogen atmosphere

埼玉県秩父, 秋田県明又の諸鉱山産 磁硫鉄鉱の DTA 曲線は Fig. 4 のようである。これらは窒素ガスふんい気中でえられたもので, 240°C 付近および 320°C 付近にそれぞれ吸熱ピークが認められ, そのうち 240°C の吸熱反応は帯磁率が急に増加する  $r$  異常<sup>5)</sup>とよばれるもので, また 320°C 付近のそれは反強磁性の磁気モーメントを生じるスピン配列の order-disorder による  $\beta$  転移 (Néel の点)<sup>7)</sup>に当るものと思われる。この  $\beta$  転移の潜熱は必ずしも同じでなく, DTA 曲線にみられるように明又, 秩父 (II) 産のものは河山, 桜郷, 槇峰, 都茂産のものに比し著しく大きい。これは磁硫鉄鉱の化学組成の差異によると考えられ, 明又, 秩父 (II) 産のものが単斜型磁硫鉄鉱を主とするに対し,

河山, 桜郷, 槇峰, 都茂産のそれがほとんど六方型磁硫鉄鉱であることより理解される。鉄の格子欠陥の多いものが  $\beta$  転移に際し, 多くの潜熱を要求し, その潜熱量は六方型磁硫鉄鉱 (河山) が  $0.05 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}$  に対し, 単斜型 (明又) のそれは  $0.20 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}$  である<sup>8)</sup>。天然産磁硫鉄鉱にはトロイライトにみられるような 135°C 付近の超格子の order-disorder を示す  $\alpha$  転移<sup>9)</sup>による吸熱ピークは全くみられない。図中秩父 (II), 明又産の曲線にみられる約 550°C 付近の吸熱反応はおそらく黄銅鉱などの影響とみられ, また槇峰の 570°C 付近の吸熱ピークは石英の混入によるものと考えられる。

筆者ら<sup>10)</sup>は電解鉄および結晶硫黄を用いて真空石英

封管内でトロイライトおよび各組成の六方型磁硫鉄鉱を750°Cで合成した。この合成トロイライトおよび磁硫鉄鉱のDTA曲線がFigs. 5, 6, 7に示されて

いる。そのうちFig. 5は50.00 Fe atom %, 49.49 Fe atom %, 49.03 Fe atom %, 48.53 Fe atom %の比較的Fe欠陥の少ないもので上記の $\alpha$ および $\beta$ 転

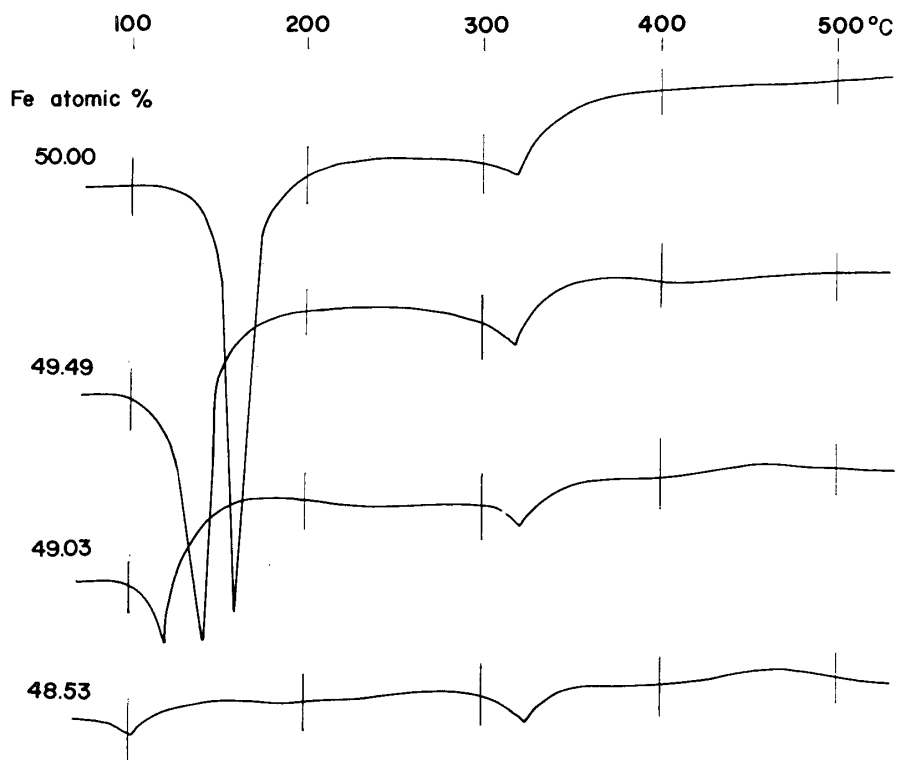


Fig. 5. DTA curves for synthetic troilite and pyrrhotite (1)

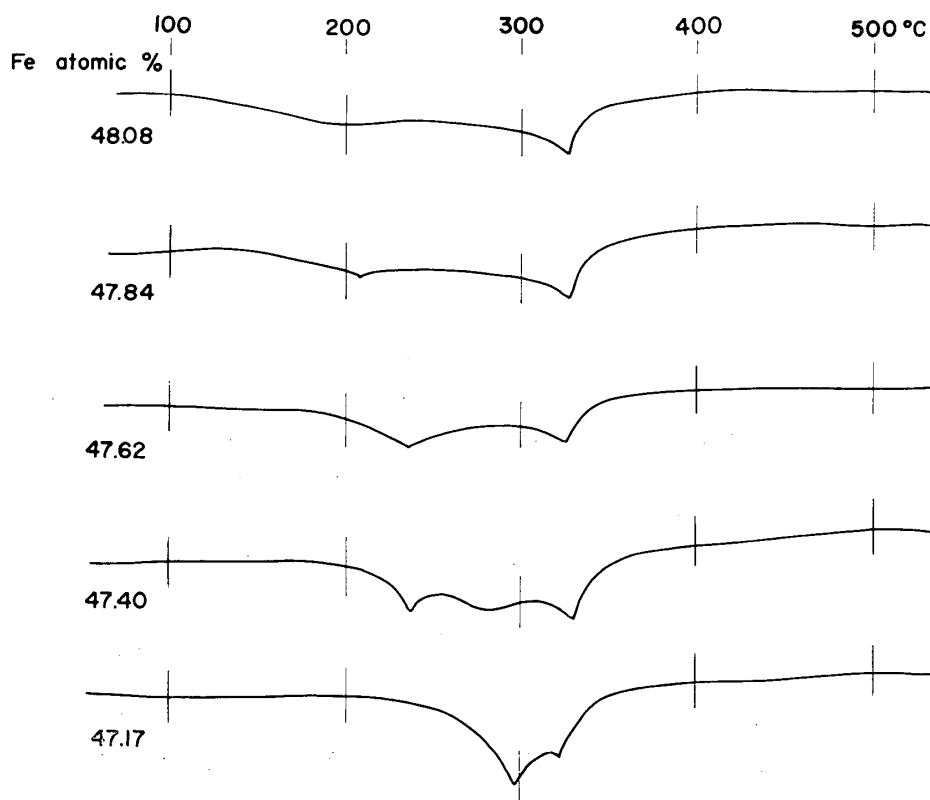


Fig. 6. DTA curves for synthetic pyrrhotite (2)

移がみられるが、 $r$  異常を示す吸熱反応は認められない。そのうち  $\alpha$  転移の潜熱量は Fe の減少につれて小さくなり、その転移点もしだいに低下し、Fig. 6 の 48.08 Fe atom % 以下ではこの転移はすでに認められない。Fig. 6 の DTA 曲線では  $r$  異常点および  $\beta$  転移がみられ、 $r$  点は Fe 欠陥が多くなるにつれてより高温側に移り、その潜熱量も大きくなる傾向が認められる。47.40 Fe atom % の曲線では上記のほかにも 280°C 付近にゆるやかな吸熱反応がみられるが、これについて明らかでない。また 47.17 Fe atom % の曲線にみられる 295°C の吸熱ピークも同様で、これがはたして  $r$  異常によるかどうかはわからない。Fig. 7 はさらに Fe 欠陥の多い 46.95 Fe atom %, 46.72 Fe atom %, 46.52 Fe atom %, 46.29 Fe atom % および 46.09

Fe atom % の DTA 曲線が示されている。いずれも著しい  $\beta$  転移がみられ、天然産の Fe 欠陥の多い単斜型磁硫鉄鉍のそれに類似の現象を呈する。この吸熱ピークは Fig. 7 でわかるように 2 段のピークを示し、Fe 欠陥の多い磁硫鉄鉍のフェリ磁性が常磁性に変化するのに、上記のような 2 段の反応機構を呈することが考えられる。Fe 欠陥が多くなると、 $\beta$  転移を示す吸熱ピークはわずかに高温側に移動する傾向がある。

Roberts<sup>11)</sup> も合成 FeS-S 系固溶体について DTA を行ない、 $\alpha$ ,  $\beta$  転移については筆者らの実験とほぼ同様な結果をえているが、 $r$  異常については必ずしも一致せず、 $c$ ,  $e$  および  $f$  の 3 相の存在を考え  $c$  相  $\leftrightarrow$   $e$  相、 $e$  相  $\leftrightarrow$   $f$  相の 2 回の転移を認めている。これらについてはなお今後の検討が必要である。

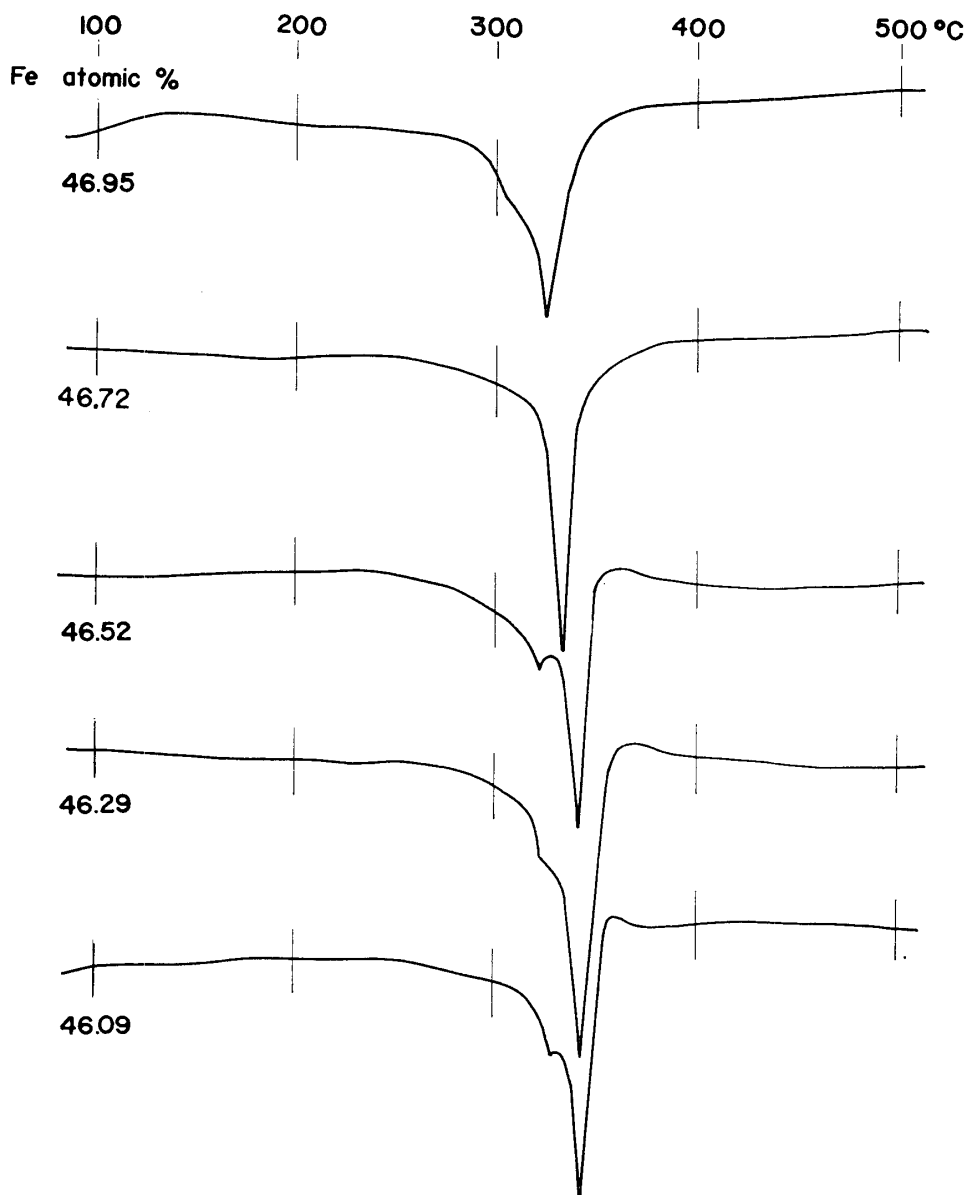


Fig. 7. DTA curves for synthetic pyrrhotite (3)

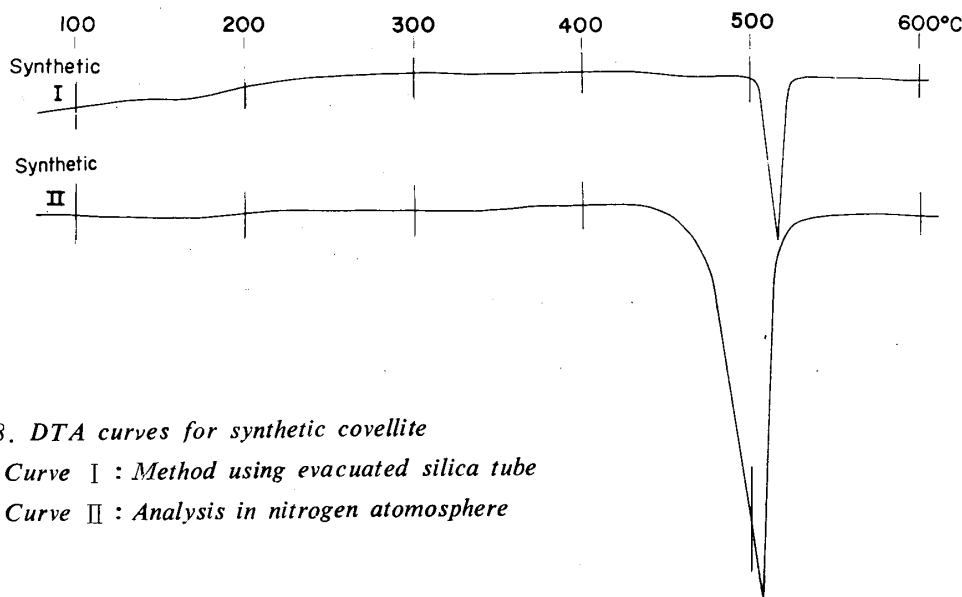


Fig.8. DTA curves for synthetic covellite  
 Curve I : Method using evacuated silica tube  
 Curve II : Analysis in nitrogen atmosphere

### 3.4 銅 藍

合成銅藍<sup>10)</sup>について真空封管および窒素ふんい気中  
 で行なった DTA 曲線が Fig. 8 に示されている。と  
 もに著しい吸熱反応がみられるが、この反応の始まる  
 温度が黄鉄鉱と同じように分析方法によって異なる。  
 すなわち真空封管の時はその反応は約508°C 付近より  
 始まるが、窒素ふんい気の際の反応開始温度はさら  
 に低く475°C 付近より始まっている。これは分析中の  
 硫黄分圧の違いによるもので、封管の場合はその反応  
 中銅藍⇌ダイジエナイト+液相+蒸気相の4相共存の  
 関係が成立し、Kullerud<sup>12)</sup>による Cu-S 2成分系の  
 一つの invariant point に相当し、その温度は507°C  
 とされているが、上記の結果はこの温度に実験誤差の  
 範囲でよく一致している。一方窒素ガスふんい気中の  
 その反応は銅藍⇌ダイジエナイト+蒸気相の3相共存  
 すなわち univariant の関係を示すもので、必然的に  
 上記の invariant の温度より低い値となる。図中その  
 吸熱ピークが真空封管のそれに比して著しいのは、試  
 料の量が真空封管のそれの0.3gに対し約2gも用いた  
 ためである。

### 3.5 輝 銅 鉱

山口県桜郷鉱山，米国 New Mexico 州 Santa Rita

鉱山 (Chino 露天掘) 産および合成輝銅鉱についての  
 DTA 曲線が Fig. 9 に与えられている。これらの曲線  
 中100°~105°C 付近より始まるやや著しい吸熱ピーク  
 および 400~460°C 付近にみられる吸熱ピークが輝銅  
 鉱固有のもので、前者は斜方晶系 (低温型) から六方  
 晶系 (中間型)、後者は Ueda<sup>13)</sup>, Hirahara<sup>14)</sup>,  
 Djurle<sup>15)</sup> などによる六方晶系から等軸晶系 (高温型)  
 への転移を示すものと思われるが、後者の反応は前者  
 のそれに比し著しくなく、桜郷や Santa Rita 産のも  
 のでは、この転移は不明瞭である。また Santa Rita  
 産のものは89~106°C のピークに2段反応がみられる  
 が、これについては今のところ明らかでない。おそらく  
 他の硫化銅鉱物が混じている疑いがある。桜郷鉱山  
 産のものにみられる250°および270°C 付近の2つの吸  
 熱ピークは混在する斑銅鉱によるものと解釈される。

上記の DTA 曲線のうち合成輝銅鉱 (曲線 I) お  
 よび桜郷のものは窒素ガスふんい気中のもので、他は  
 真空封管法によったものであるが、100°C 付近の低温  
 側の転移については、この分析法の違いによる転移温  
 度の差異は黄鉄鉱、銅藍の解離反応のように大きくな  
 く、ほぼ同一値を示している。これはいうまでもなく、  
 この転移が硫黄の分圧にあまり影響されないため  
 であろう。



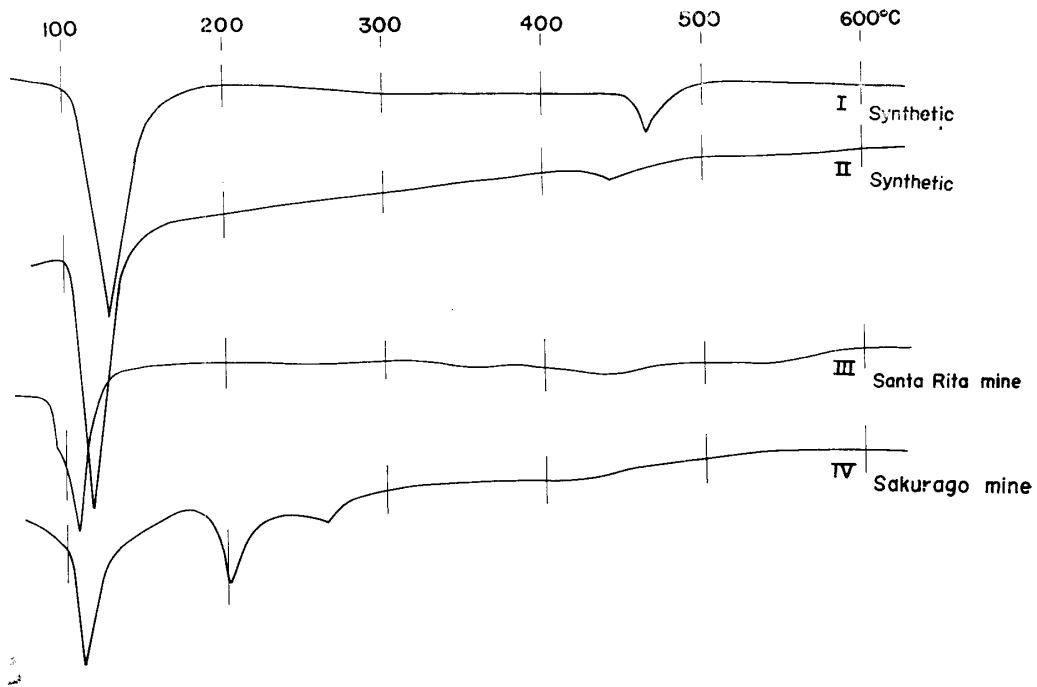


Fig.9. DTA curves for synthetic and natural chalcocites  
 Curves I and III : Evacuated silica tube method  
 Curves II and IV : Nitrogen atmosphere method

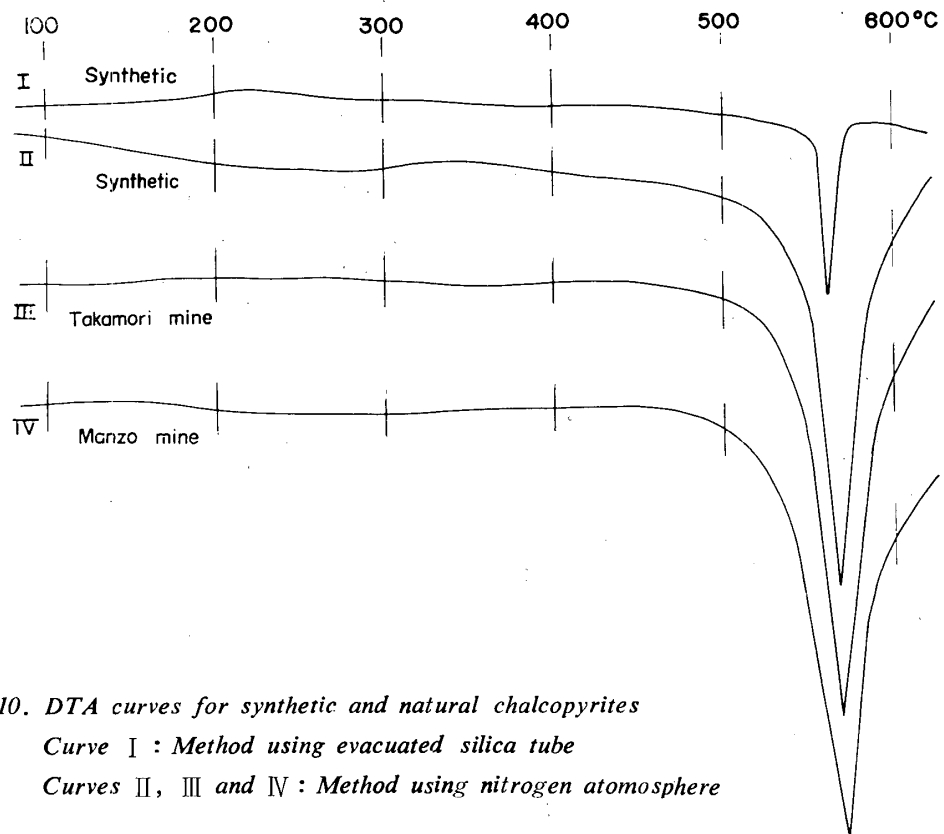


Fig.10. DTA curves for synthetic and natural chalcopyrites  
 Curve I : Method using evacuated silica tube  
 Curves II, III and IV : Method using nitrogen atmosphere

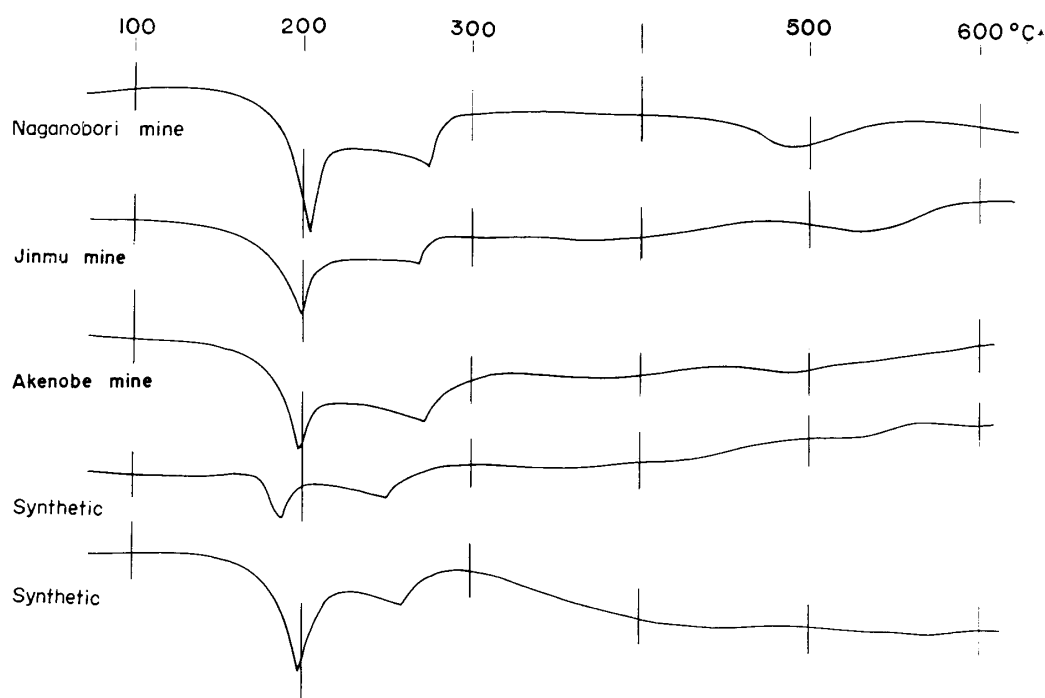


Fig.11 DTA curves for natural and synthetic bornites in nitrogen atmosphere

### 3.6 黄銅鉱

宮城県万蔵鉱山，青森県高森鉱山および合成<sup>16)</sup>の黄銅鉱について窒素ガスふんい気中または真空封管でDTAを行なった。その結果 Fig.10にみられるような1つの著しい吸熱ピークがえられた。これは Hiller および Probsthain<sup>17)</sup>，島敏史<sup>18)</sup>，Sugaki<sup>19)</sup>による正方晶系 ( $\alpha$ 型，低温型) より等軸晶系 ( $\gamma$ 型，高温型) への転移を示すもので，この場合普通の転移とは異なり，黄銅鉱の組成は  $\text{CuFeS}_2$  ( $\alpha$ 型) より  $\text{CuFeS}_{1.85}$  ( $\gamma$ 型) に変化し，硫黄の遊離を伴なう。したがって，この場合も図に示されているように真空封管と窒素ガスふんい気中とは反応の始まる温度が違う。すなわち真空封管の場合はその反応開始は約554°Cで上記の Hiller および Probsthain の転移温度 (550°C) に一致するが，窒素ガス中では硫黄分圧が高くなるためにそれより約10°C低い540°C $\pm$ 5°C付近より反応が始まっている。

### 3.7 斑銅鉱

Fig.11は窒素ガスふんい気中における天然産および合成<sup>16)</sup>斑銅鉱の DTA 曲線である。これらはともに175°C $\sim$ 180°Cより始まり190 $\sim$ 205°Cおよび250 $\sim$

275°Cに2段の吸熱ピークを有する反応を示している。これは Frueh<sup>20)</sup>，Morimoto および Kullerud<sup>21)</sup>による斑銅鉱の高温型 $\rightarrow$ 低温型転移を示すものと思われ，その温度は Frueh によれば220°C，Morimoto および Kullerud によれば228 $\pm$ 5°Cとされている。しかし上記の DTA 曲線によれば，この転移は吸熱ピークが示すように，転移機構は簡単でなく，おそらく2段の反応によるものと想像され，この2つの吸熱ピーク間に中間相の存在も考えられる。これらについてはさらに今後の検討が必要であろう。Frueh<sup>20)</sup>も天然産斑銅鉱について DTA を行ない170°Cより始まって220°Cで終了する吸熱現象を認めているが，熱分析を空気中で行なったため，これより高温側にある2段目の吸熱ピークは酸化反応のため妨げられて観察されていない。山口県長登，広島県神武および兵庫県明延諸鉱山産斑銅鉱にそれぞれみられる490°C，540°Cおよび490°C付近のゆるやかな吸熱現象は斑銅鉱自身のものではなく，おそらく混在する他の鉱物の影響によるものであろう\*。

\* 硫化鉱物の場合，転移，分解，溶融など個々の鉱物の反応熱以外に，共存する鉱物相互間の反応熱が現われることがある。これについては稿を改めて別の機会に報告する。

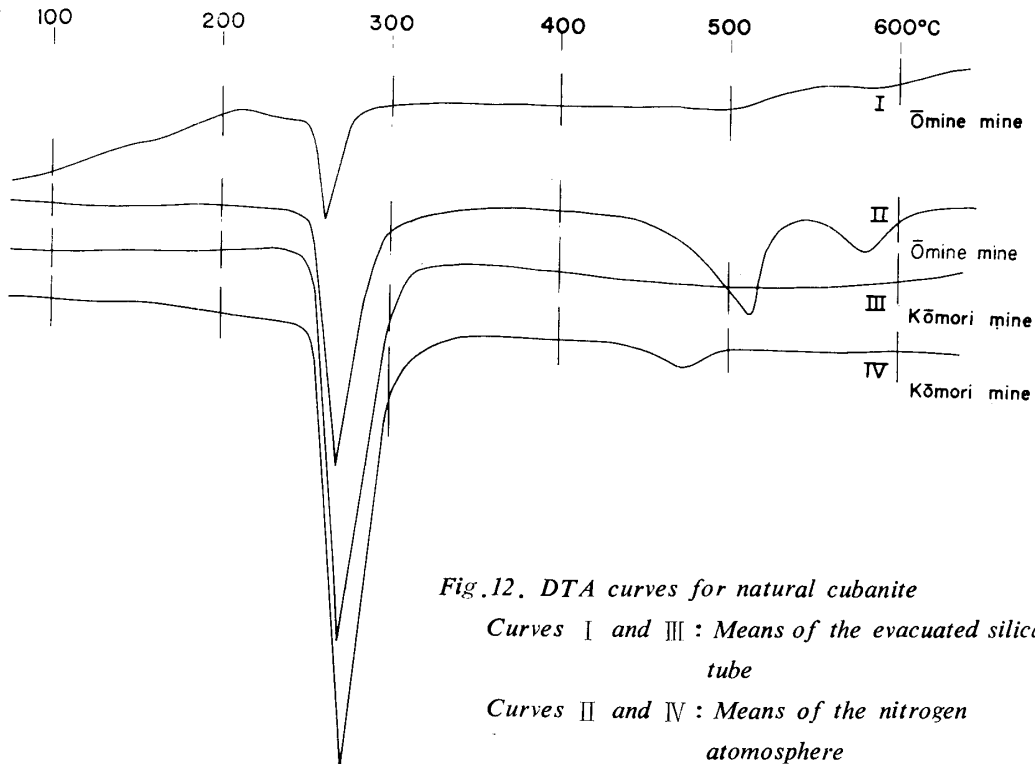


Fig. 12. DTA curves for natural cubanite  
 Curves I and III : Means of the evacuated silica tube  
 Curves II and IV : Means of the nitrogen atmosphere

### 3.8 キューバ鉍

京都府河守鉍山および岩手県大峰鉍山産キューバ鉍について真空封管および窒素ふんい気中でDTAを行なった。その結果は Fig. 12 のように  $254^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$  で始まり  $265^{\circ}\sim 275^{\circ}\text{C}$  にピークを有するやや著しい吸熱反応がみられる。これは Yund および Kullerud<sup>22)</sup>, 荻木浅彦<sup>23)</sup>, 藤木良規<sup>24)</sup> などの研究によるキューバ鉍の転移にもとづくものと考えられる。Yund および Kullerud によれば、この転移はまず  $200^{\circ}\text{C}$  で低温型の斜方晶系から中間型の正方晶系になり、 $260^{\circ}\text{C}$  でこの正方晶系から高温型の等軸晶系に移ると報告されているが、上記の DTA 曲線には  $200^{\circ}\text{C}$  の転移にもとづく吸熱反応は観察されず、曲線のピークは高温側の転移温度にほぼ一致する。荻木浅彦および藤木良規はそれぞれ  $240^{\circ}\text{C}$  または  $270^{\circ}\text{C}$  以上の温度でキューバ鉍が斜方晶系より直接等軸晶系へ転移すると推定した。DTA 曲線中大峰 (曲線 I) および河守 (曲線 III) は真空封管中、また大峰 (曲線 II) および河守 (曲線 IV) は窒素ふんい気中のものであるが、ほとんど温度の差異は認められない。大峰 (曲線 II) の曲線にみられる  $510^{\circ}\text{C}$  および  $580^{\circ}\text{C}$  付近にみられる吸熱反応は明らかではないが、おそらく混在する黄銅鉍など硫化鉍物の影響によるものであろう。同様に河守 (曲線 IV) にみられる  $480^{\circ}\text{C}$  付近のそれも同じような原因が考えられる。

### 4. 結 言

Cu・Fe・S 系鉍物についての DTA が真空封管および窒素ガスふんい気中で行なわれた。その結果転移、解離などの現象を充分観察することができ、とくに磁硫鉄鉍、斑銅鉍など潜熱の小さい order-disorder 型の転移現象がこの方法によって明確に、しかもかつ温度も比較的正しく把握されたことは収穫であった。この方法を Cu-Fe-S 系をはじめ硫化鉍物系の相平衡の研究についての有力な手段として今後ますます積極的に利用すべきである。真空封管法と窒素ガスふんい気法とは転移など固相だけの反応ではあまり温度の差異を認めないが、解離や溶融など硫黄蒸気分圧によって、その反応温度が影響を受けるような現象では、上記の2つの方法によって反応の始まる温度が異なってくる。このことについては黄鉄鉍、銅藍、黄銅鉍の項で述べた通りであるが、真空封管の方が窒素ガスふんい気中よりより高温になる。前者の方法では解離や分解溶融などの invariant point を知ることができ、この点相平衡の研究には有利であろう。

本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費によった。ここに明記して謝意を表する。

## 参 考 文 献

- 1) 菅木浅彦：地質学雑誌，**65**, 444 (1959)
- 2) 菅木浅彦，島 敏史：山口大学工学部研究報告，**16**, 99 (1965)
- 3) R. J. W. McLaughlin: *The Differential Thermal Investigation of Clay* (Edited by R. C. Mackenzie), Mineralogical Society, London, (1957) p. 364
- 4) T. Takeuchi, A. Sugaki and C. Tashiro: *Sci. Rept. Tohoku Univ., Ser. III*, **5**, 275 (1957)
- 5) G. Kullerud and H. S. Yoder: *Econ. Geol.*, **54**, 533 (1959)
- 6) T. Hirone, S. Maeda and N. Tsuya: *Jour. Phys. Soc. Japan*, **9**, 736 (1954)
- 7) T. Hirone, S. Maeda, S. Chiba and N. Tsuya: *Jour. Phys. Soc. Japan*, **9**, 500 (1954)
- 8) T. Takeuchi, A. Sugaki, C. Tashiro and T. Yamawaki: *Sci. Rept. Tohoku Univ., Ser. III*, **6**, 311 (1959)
- 9) T. Hirone, S. Maeda and N. Tsuya: *Jour. Phys. Soc. Japan*, **9**, 503 (1954)
- 10) A. Sugaki and H. Shima: *Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ.*, **15**, 15 (1965)
- 11) H. S. Roberts: *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1034 (1935)
- 12) G. Kullerud: *Carnegie Inst. Wash. Year Book* **57**, 215 (1958)
- 13) R. Ueda: *Jour. Phys. Soc. Japan*, **4**, 287 (1949)
- 14) E. Hirahara: *Jour. Phys. Soc. Japan*, **6**, 422 (1951)
- 15) S. Djurle: *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1415 (1958)
- 16) A. Sugaki and H. Shima: *Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ.*, **15**, 33 (1965)
- 17) J. E. Hiller und K. Probsthain: *Z. Krist.*, **108**, 10<sub>g</sub> (1955), *Erz Metal*, **8**, 258 (1955)
- 18) 島敏史：岩石鉱物鉱床学会誌，**47**, 123 (1962)
- 19) A. Sugaki: *Jap. Jour. Miner. Petr. Econ. Geol.*, **53**, 1 (1965)
- 20) A. J. Frueh, Jr.: *Amer. Miner.*, **35**, 185 (1950)
- 21) N. Morimoto and G. Kullerud: *Amer. Miner.*, **46**, 1270 (1961)
- 22) R. A. Yund and G. Kullerud: *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **60**, 180 (1961)
- 23) 菅木浅彦：鉱物学会講演要旨集，**11** (1962)
- 24) 藤木良規：鉱山地質，**12**, 300 (1962)