

キューバ鉱の転移に関する熱的研究

萱 木 浅 彦*

Thermal Study on the Inversion of Cubanite

Asahiko SUGAKI

Abstract

The orthorhombic and cubic inversion of cubanite from the Omine and Komori mines, Japan has been investigated. By heating at 222°C for 72 hours and at 227°C for 28 hours isotropic cubanite appears as a lamellar form in original anisotropic cubanite as shown in Fig. 1 C and D. At 228°C for 72 hours original cubanite mostly becomes to isotropic, but a small amount of anisotropic cubanite locally remains as polysynthetic twin-like form (Fig. 1 E and F), and at 233°C for 70 hours the cubanite entirely transforms to the isotropic high-temperature form (Table 2).

The inversion of cubanite has been also studied by means of X-ray powder diffraction and differential thermal analysis. The powder diffraction data are given in Tables 3 and 4. The thermal change of the powder pattern of X-ray diffraction is shown in Fig. 2. From these results, it is found that orthorhombic cubanite from the Komori mine changes to cubic type at 235°C for 24 hours and the both cubanites coexist at 230°C for 24 hours. The inversion is also seen as a distinct endothermic peak beginning at 254 ± 3 °C in the differential thermal curves as shown in Fig. 3.

The reverse transformation from cubic to orthorhombic form has been very difficult because the reaction of the inversion is sluggish. By annealing at 200°C for 65 days there was not observed the formation of orthorhombic cubanite from the cubic form.

1. ま え が き

Cu-Fe-S 系の相関係においてキューバ鉱の安定領域、とくに黄銅鉱固溶体とキューバ鉱固溶体との組成の関係およびこれらの領域と温度との関係などについてはつまびらかでない。とくに低温領域における黄銅鉱-キューバ鉱-磁硫鉄鉱などの相関係は最近 Yund と Kullerud¹⁾により研究がなされてはいるもののまだ疑問のところが少ない。天然にみられる大部分のキューバ鉱は斜方晶系に属する低温型のものであるが、相平衡の実験では現在までのところ低温型のキューバ鉱は合成されておらず、これは低温での反応がきわめて遅いため合成が容易に行なわれないと解されるが、他に何か原因があるのかもしれない。このように黄銅鉱、キューバ鉱などの低温領域における相関係についてはまだ明確でないことが多い。そこで筆者は Cu-Fe-S 系相平衡における 500°C 以下の温度での相関係に興味をもち、相平衡の資料をうるために合成実験をはじめ、天然産鉱石の加熱実験などを試み、鉱石鉱物やその組み合わせの加熱変化について観察を

行ない、これらの安定温度などについて検討してきた。以下に述べるキューバ鉱についてもこのような目的で加熱実験を行ない、低温型-高温型転移について考察をすすめた。

天然産キューバ鉱の大部分は斜方晶系の空間群 *Pcmm* に属し、顕微鏡下でやや著しい反射多色性(油浸)淡灰褐色ないし褐色、比較的顕著な異方性を示すことで黄銅鉱とは容易に区別できる。このキューバ鉱は低温型に属する。Yund と Kullerud (1961)¹⁾は天然産斜方型キューバ鉱を加熱した結果 200°C 以上で正方晶系²⁾へ、さらに 270°C 以上で等軸晶系への転移をみとめ、キューバ鉱には斜方、正方および等軸の 3 晶系に属する同質異像の存在を述べている。また彼らは 400°C で等軸型キューバ鉱を合成し、これを 260°C 以下の温度で 80 日間保持した結果、この X 線粉末回折が正方形黄銅鉱のそれによく一致したと報告している。萱木浅彦 (1962)²⁾は岩手県大峰鉱山および京都府河守鉱山産キューバ鉱の加熱実験を行ない低温-高温型転移について顕微鏡観察、粉末 X 線回折および DTA の方法によって研究し、その結果 235°~240°C 以上で

* 資源工学科

すべて高温型に変化することをみとめている。また藤木良規 (1962)³⁾ および SAWADA, OZIMA および FUJIKI (1962)⁴⁾ は京都府河守鉱山および岡山県三原鉱山産キューバ鉱の加熱変化について熱磁気分析、顕微鏡観察、粉末X線回折、DTA などの方法で検討し、このキューバ鉱は270°C以上の高温において低温型から立方型に転移すると報告している。最近 溝田忠人・小松正幸・岡安夫 (1971)⁵⁾ は岩手県大峰鉱山産キューバ鉱とくに黄銅鉱中の葉片状キューバ鉱について加熱X線回折を行ない格子定数の加熱変化をしらべ、235°C付近より斜方型キューバ鉱が等軸型に変化しはじめる現象をみとめている。一方 Ramdohr⁶⁾ は Sweden, Tunaberg および Kaveltorp 産キューバ鉱質鉱石中に見るキューバ鉱に類するが、ほとんど等方質の部分を見出し、これをかりにキューバ鉱IIと名づけ、普通のキューバ鉱と区別した。その後 Borchert⁷⁾ は上記の Kaveltorp 産キューバ鉱の純粋な部分を種々の温度に熱し、235°C, 7 hrs. でその一部分がいわゆるキューバ鉱IIに変化し、300°Cでは全部これに変ることをみとめた。しかし、この生じたキューバ鉱IIは高倍率たとえば油浸1750倍で観察すれば、決して一種の鉱物でなく、およそ40%の黄銅鉱と60%の等方性鉱物恐らく chalcopyrrhotine $CuFe_4S_6$ とよくなる葉片状共生体であったと報じている。

以上のようにキューバ鉱の加熱変化については種々未解の問題があり、これらの点を検討するために筆者は大峰鉱山および河守鉱山産キューバ鉱の加熱実験を行ない、その結果の一部についてはすでに1962年日本鉱物学会の年会において報告したが、その後さらに実験をすすめ、ある程度の結果をえたので、これを要約して報告する。

2. 実験試料

実験に供した岩手県大峰鉱山産キューバ鉱は OmL D₂ 鉱体より産出したもので、いわゆる角礫状スカリン (竹内常彦・山岡一雄1964)⁸⁾ 中に黄銅鉱・磁硫鉄鉱をともなって現出するが、しばしばキューバ鉱のみが濃集して塊状鉱として産出する。このようなキューバ鉱は離溶による産物である場合も少なくなく、黄銅鉱と密接に共生し、これと葉片状ないし平行縞状の格子状組織を呈する。その葉片の幅は3μ大から、太いものでは2~3mm、ときに5mmに達する。キューバ鉱中にはしばしば黄銅鉱、磁硫鉄鉱、ペントランド鉱、閃亜鉛鉱がみられ、その多くは離溶産物である。

一方京都府河守鉱山産キューバ鉱は第2頼光-350mL

より産出したもので、夜久野侵入岩に属する蛇紋岩中に胚胎する鉱脈 (藤木良規1964)⁹⁾ で、肉眼的に黄銅鉱、磁硫鉄鉱および閃亜鉛鉱などと密接に共生する。顕微鏡下では上記大峰鉱山産同様に塊状、島状ないし粒状集合をなす初生的なものと、黄銅鉱と縞状組織を呈する離溶性のものともみられ、ともにその中には磁硫鉄鉱、含コバルトペントランド鉱、含ニッケルマツキノウ鉱など離溶産物を微量有している (藤木良規1963)。

キューバ鉱の加熱変化を観察するために用いた試料は、顕微鏡観察用としては上記の塊状キューバ鉱質鉱石中キューバ鉱に富む部分を約6mm×12mm×6mmの小片 (直方体) に切り出して用い、粉末X線回折および示差熱分析用としては上記のキューバ鉱にとむ部分を150メッシュに粉碎し、これを1000 Gauss から6000 Gauss の範囲で磁場を変えながら磁選機にて数回くりかえして選別し、磁着分を試料とした。

これら実験に供したキューバ鉱の光学的性質や腐蝕試験の結果および粉末X線回折資料はそれぞれ Tables 1, 3 および 4 に示したようである。そのうちX線回折よりこれらのキューバ鉱は斜方晶系に属し、(002), (012) および (123) の回折ピークを用いて計算した格子定数は

	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)
大峰鉱山産	6.459	11.109	6.236
河守鉱山産	6.441	11.120	6.240

であり、また光学的性質は Ramdohr¹¹⁾ のキューバ鉱の記載によく一致する。

3. 加熱変化

3.1 顕微鏡観察

上記したように塊状キューバ鉱質鉱石中粒状集合のキューバ鉱に富む約6×6×12mm大の小片を内径10mm長さ30mmの硬質ガラス管中に約10⁻³mmHg程度の真空で封入し、この封入管を所定の温度に保持した縦型電気炉中に加熱し、加熱後は電気炉の下に設けた水槽中に落下させて急冷した。キューバ鉱小片は必ずその一面を研磨し、加熱前のキューバ鉱の光学的性質、集合状態、他鉱物の種類、共生状態などを予め観察しておき、加熱水冷後その研磨片を再研磨、観察し、キューバ鉱の光学的性質、とくに反射色、反射多色性、直交ニコル下での異方性などの変化、劈開の発生、他鉱物との反応などについて、加熱前の状態と比較できるようにした。

まず予備的に大峰および河守両鉱山産試料を175°

Table 1 Thermal change of optical properties of cubanite from the Komori mine

		Before heating	250°C (8 hrs)
Reflection color in oil		Light gray brown to brown	Deep brown
Anisotropism in oil		Distinctly changes color from bluish gray to reddish brown.	Almost isotropic
Cleavage		Parallel to banded lamella	Distinct or perfect, parallel and perpendicular to banded lamella. Triangular pits appear.
Etching	HNO ₃	Changes to brown color by fume.	Changes to brown by fume.
	HCl	No change	No change
	KOH	Changes slowly to grayish or deep brown.	Changes slowly to deep brown.
	KCN	Changes slowly to deep color.	Changes to deep brown.
	FeCl ₃	No change	No change
	HgCl ₂	No change	Changes very slowly to deep color.

C, 1 hr, 225°C 2 hrs, 250°C 2 hrs および 275°C 2 hrs 加熱を行なった。175°C の場合は反射色, 異方性とも加熱前と変化はみられず, 225°C でも反射色の変化はみとめられず, 顕著な異方性がみられ加熱前との相違はみられない。また後述するような葉片状ないし聚片状組織はあらわれてこない。250°C では直交ニコル下の異方性が著しく弱くなって等方性に近づき, 反射色もやや褐色味を帯びて濃色となる。また直交する劈開の発達が進み, しばしば三角形のピットが劈開に沿ってみられる。これらの現象は275°C でさらに著しくなり, 反射色は褐色を呈し, 直交ニコル下ではほとんど等方性となり, 上記のような劈開や三角形ピットが発達する。この褐色を呈する等方性のものが等軸晶系に属する高温型のキューバ鉱と考えられるもので, この生成の過程をさらに詳しく調べるために河守鉱山産塊状キューバ鉱を用いて, さらに200°C 39 hrs, 218°C 42 hrs, 222°C 72 hrs, 227°C 28 hrs, 228°C 72 hrs, 233°C 70 hrs, 237°C 15 hrs の比較的長時間の実験を行なった。その結果を表示すれば Table 2 のようで, 200°C または218°C では大部分反射多色性や直交ニコル下の異方性は加熱前と, ほとんど変化はみられないが, ときに Fig. 1 A および B のようなパッチ状または葉片状を呈する組織があら

われ始め, このような組織を呈するものは, この周囲のキューバ鉱と比し, 多少褐色を帯び, 若干直交ニコル下の異方性を減ずるようであるが, 回転によって明らかに干渉色を変化し, まだ異方性であることを示している。222°C 72 hrs または227°C 28 hrs 加熱では Fig. 1 C, D のような葉片状ないし聚片双晶状の組織が顕著にあらわれ, この葉片ないし聚片状のものの反射色は褐色を呈し, 直交ニコル下の異方性は著しく減じて等方性に近づく。この準等方性*キューバ鉱とまだ変化していない異方性キューバ鉱**の量的割合はまだ後者の方が著しく多い。これは低温型異方性キューバ鉱が部分的に高温型等方性キューバ鉱に変化しつつある現象を示すものと考えられる。またこの温度付近より部分的に劈開やこれにそう三角形ピットがみられるようになる。しかし, 228°C 72 hrs 加熱では反対にその多くが褐色の反射色で, ほとんど等方性のものになり, 部分的に葉片ないし聚片状のような状態となり, 異方性キューバ鉱がその中に残存する (Fig.

* この葉片が高温型の等方性であるかどうかはこれを包む周囲の未変異方性キューバ鉱の色の変化が著しいために, これにまどわされて正確なことがいえない。

** 上記の2種の異方性キューバ鉱がみられる部分がある。このような部分には準等方性キューバ鉱もときに存在し, 3種のキューバ鉱の共生がみられる。

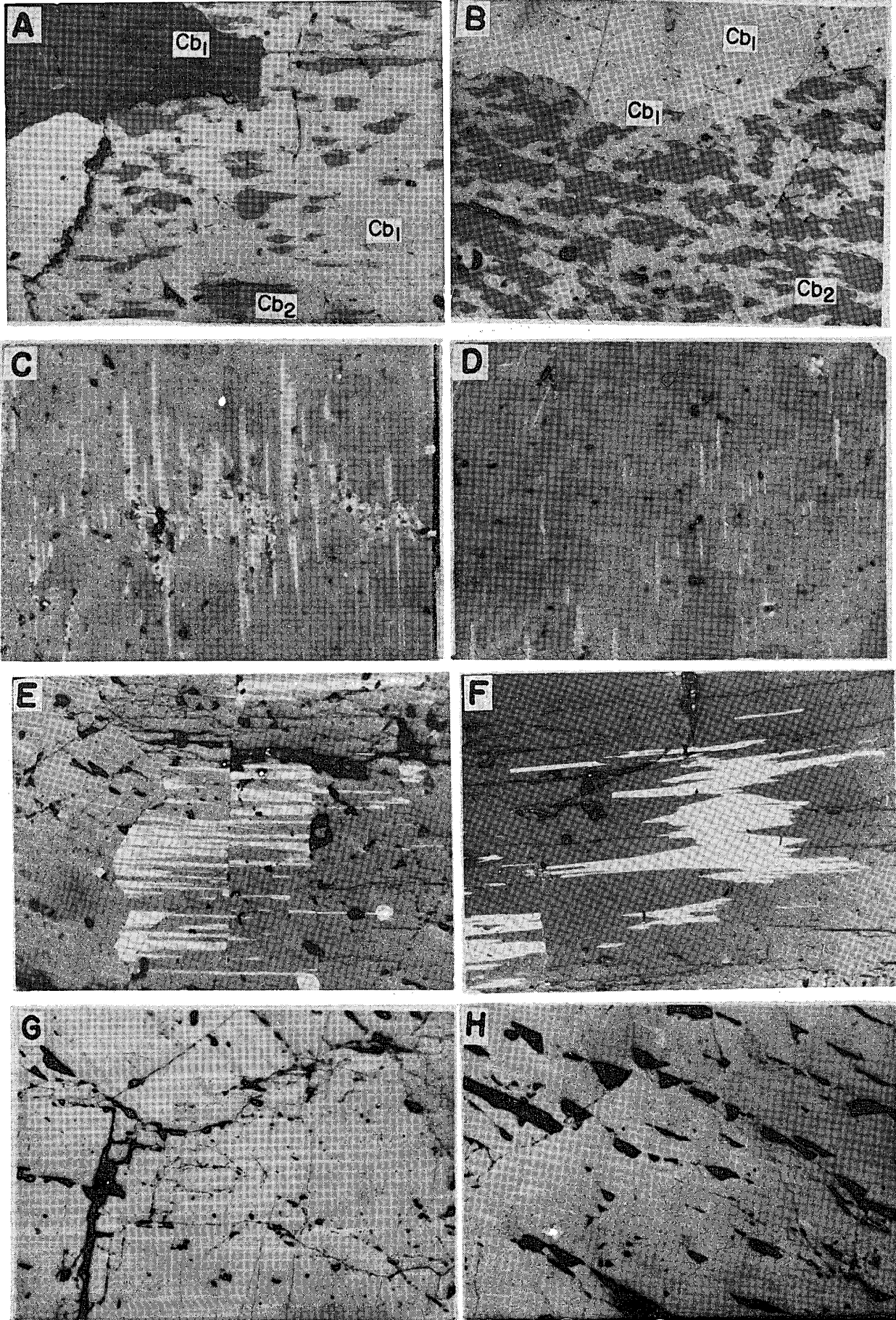


Table 2 Change of cubanite from the Komori mine by heating

Temp. (°C)	Heating time(hrs)	Change of cubanite
200	39	No change, but lamellar or patch-like forms of the different type of anisotropic cubanite slightly appear.
218	42	Almost no change, but the anisotropic brown colored cubanite of the different type slightly appears as lamella.
222	72	Almost isotropic brown cubanite appears as lamellar and polysynthetic twin-like forms in anisotropic cubanite mass.
227	28	Lamellar and polysynthetic twin-like forms of isotropic brown cubanite markedly appear in anisotropic cubanite.
228	72	Almost changes to brown isotropic cubanite, but anisotropic cubanite slightly remains as lamellar form. Distinct cleavages and their pits develop.
233	70	Almost changes to brown isotropic cubanite. Cleavages and their pits appear.
237	15	Changes to isotropic brown cubanite. Cleavages and their pits produce.

1 E, F). 233°C 70 hrs, 237°C 15 hrs ではほとんどが等方性のものとなって, 異方性葉片ないし聚片双晶状のものはみられなくなり, また劈開および三角形ピットが発達する (Fig. 1 G, H). この等方性鉱物を油浸 1000倍で観察しても Borchert⁷⁾の記載のような黄銅鉱—chalcopyrrhotine の2相共生はみられなかった。

以上のようにキューバ鉱の低温型—高温型転移は緩慢であって, その反応速度は遅い. 低温型から高温型に転移させる場合, まず200°C~210°C付近で部分的

に葉片状ないしパッチ状を呈し, やや褐色味を帯びた異種の異方性キューバ鉱が現出し, 220°C~225°Cで異方性キューバ鉱中部分的に準等方性の葉片ないし聚片状のものが生成され, しだいにその量が増加し, 228°C~230°C付近では逆に等方性に近いキューバ鉱が大部分となり, 異方性キューバ鉱はわずかに葉片ないし聚片として残存する程度で, それも233°C~235°C以上ではほとんど等方性となって転移を終了する. この傾向から考えてきわめて長時間加熱した場合には200°C~220°C以下の低温でもこの転移は完了するものと予想され

Fig. 1 Change of cubanite from the Komori mine by heating

×135

- A and B: Lamellar and patch-like forms of different type anisotropic cubanite (Cb₂, dark gray) appeared in original anisotropic cubanite (Cb₁) by heating at 218°C for 42 hours
- C and D: Lamellar form of isotropic cubanite (light gray) partly produced in anisotropic cubanite (gray or dark gray) at 223°C for 72 hours
- E and F: Polysynthetic twin-like form of anisotropic remnant (light gray) found in the isotropic cubanite (gray) produced at 228°C for 72 hours
- G and H: Cleavages and their pits developed in the isotropic cubanite formed at 228°C for 72 hours

る。これについては実験中である。

上述のように 220°~230°C の温度範囲で高温型および低温型キューバ鉱の 2 相共存がみられるが、これが果して 2 相安定領域を示しているのか、または転移速度がきわめて緩慢なため低温相が準安定相として存在しているのかその点明らかでない。今後検討すべき問題である。この 2 相共存の現象は次に述べる粉末 X 線回折の資料からもうかがうことができる。

3.2 粉末 X 線回折

上記の加熱変化を粉末 X 線回折を用いて検討してみた。この結果を表示すれば Tables 3 (大峰鉱山産) および 4 (河守鉱山産) のようで、まず大峰鉱山産キューバ鉱は 200°C 24 hrs 加熱ではほとんど加熱前と比

し変化をみとめないが、230°C, 24 hrs 加熱で高温型キューバ鉱のもっとも強い回折ピークと思われるものがあらわれる。この状態は上記した顕微鏡観察の異方性および等方性キューバ鉱共存の場合に相当する。

240°C 24 hrs 加熱以上では斜方晶系型キューバ鉱の回折ピークはみられず、すべて等軸晶系型キューバ鉱のピークだけとなり、転移は終了する。大峰鉱山産試料中には不純物として黄銅鉱が含まれており、表中にもこの回折ピークがあらわれている。

一方河守鉱山産キューバ鉱は 220°C, 16 hrs 加熱では変化はみとめられず、230°C 24 hrs 加熱で大峰産同様等軸晶系型キューバ鉱の最強回折ピークが現出して、低温・高温両型の共存を示しており、235°C 24

Table 3 X-ray powder data for high-low inversion of cubanite from the Omine mine

Sudbury ¹²⁾			Before heating	200°C (200hrs)	230°C (24hrs)	235°C (24hrs)	240°C (24hrs)	250°C (24hrs)	450°C (100hrs)	Cubic chalcopyrite									
hkl	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	hkl		
101	4.46	20																	
021			3.86	19	3.86	18	3.86	15	3.86	19									
121	3.49	40	3.50	64	3.49	62	3.50	48	3.50	57									
200			3.24	83	3.23	68	3.24	50	3.24	74									
130	3.22	100	3.22	100	3.22	100	3.22	100	3.22	100									
002	3.12	30	3.118	100	3.118	71	3.120	68	3.119	83									
							3.065	45	3.065	87	3.063	100	3.055	100	3.059	100	3.073	100	111
			(3.038	159	3.037	118	3.045	167	3.041	218	3.049	74	3.037	76	3.046	86)*			
012	3.00	40	3.002	76	3.002	71	3.005	72	3.003	74									
											2.990	8	2.988	9					
220	2.79	40	2.780	44	2.772	45	2.784	40	2.784	41									
211											2.649	7	2.645	7	2.653	7	2.657	10	200
122	2.51	20	2.508	19	2.505	15	2.508	15	2.510	20									
141	2.37	30	2.368	19	2.364	21	2.363	16	2.365	17									
202	2.24	20																	
212	2.20	10																	
142	1.979	20																	
											1.874	38	1.870	33	1.876	32	1.883	20	220
123	1.867	80	1.864	79	1.862	65	1.867	63	1.865	85									
			(1.855	52	1.856	37	1.856	48	1.857	57	1.858	17	1.857	16	1.857	19)*			
052	1.810	10																	
312																			
242	1.750	70	1.746	38	1.746	33	1.748	37	1.746	35									
213	1.728	10																	
322	1.698	20	1.692	17	1.691	10	1.691	15	1.691	10									
400	1.617	20																	
332	1.600	20	1.595	24	1.595	16	1.595	25	1.593	28	1.595	15	1.593	14	1.598	16	1.602	10	311

Mangan-filtered iron radiation. Voltage : 30KV, Current : 10mA, Scale factor : 16, Time constant : 2 sec. Multiplier : 1, Scanning speed 1°/min, Slit : 1° - 1° - 0.2

* : Chalcopyrite

Table 4 X-ray powder data for high-low inversion of cubanite from the Komori mine

Sudbury ¹²⁾		Before heating		220°C (16hrs)		230°C (8 hrs)		235°C (8 hrs)		240°C (8 hrs)		290°C (12hrs)		400°C (9 hrs)		Cubic chalcopyrite		hkl	
hkl	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	hkl
101	4.46	20	4.49	12	4.48	16	4.49	9											
021			3.86	15	3.86	16	3.86	9											
121	3.49	40	3.50	44	3.49	62	3.50	34											
200			3.24	71	3.24	58	3.24	53											
130	3.22	100	3.22	82	3.23	100	3.22	87	3.22	7									
									3.14	7	3.13	5	3.14	5	3.14	6			
002	3.12	30	3.128	68	3.12	69	3.12	34											
							3.062	100	3.066	100	3.059	100	3.058	100	3.063	100	3.073	100	111
			3.038	18	3.041	35	3.044	44											
012	3.00	40	3.004	59	3.005	73	3.004	37											
220																			
211	2.79	40	2.783	35	2.782	46	2.783	22											
									2.652	6	2.649	4	2.649	4	2.655	6	2.657	10	200
122	2.51	20	2.510	6	2.512	16	2.511	6											
141	2.37	30	2.368	15	2.366	19	2.367	13											
202	2.24	20	2.241	12	2.243	19	2.243	6											
212	2.20	10	2.201	9	2.201	16	2.203	6											
142	1.979	20	1.976	9	1.979	16	1.980	6											
							1.874	34	1.876	32	1.874	51	1.874	45	1.875	46	1.883	20	220
123	1.867	80	1.865	100	1.867	77	1.866	41											
			1.854	24	1.855	27	1.855	19	1.861	8	1.859	8	1.854	3	1.860	7			
052	1.810	10																	
312																			
242	1.750	70	1.748	26	1.747	41	1.747	22											
213	1.728	10	1.728	9	1.728	16	1.728	9											
322	1.698	20	1.688	6	1.690	16	1.690	6											
400	1.617	20	1.612	9	1.611	16	1.611	9											
332	1.600	20	1.601	12	1.595	16	1.598	16	1.599	18	1.599	16	1.597	15	1.599	15	1.6023	10	311

Mangan-filtered iron radiation, Voltage : 30KV, Current : 10mA, Scale factor : 16,
Time constant : 2 sec. Multiplier : 1, Scanning speed 1°/min, Slit : 1° - 1° - 0.2

hrs 加熱以上の温度で等軸晶系型に変化している。この加熱による回折ピークの変化を図示すれば Fig. 2 のように、高温型キューバ鉱の回折ピークは等軸晶系黄銅鉱と非常によく類似しており、同様な結晶構造を示すものと考えられる。

3.3 示差熱分析

大峰鉱山および河守鉱山産キューバ鉱について真空封管および窒素ふい気中で示差熱分析¹³⁾を行なった。その結果は Fig. 3 に示めされるように 254° ± 3°C で始まり 265~275°C にピークを有する単一の著しい吸熱反応がみられる。これは上記した低温より高温型への転移による潜熱を表わすものと考えられ、その反応は少なくとも見掛け上は単一で、この点より考えれば、

Yund と Kullerud (1961)¹⁾の報告した200°Cでの低温型の斜方晶系から中間型の正方晶系への転移はみとめれないことになる*。

またこの示差熱曲線に示されている転移温度は254° ± 3°C となるが、この温度は昇温率 5°C/min の動的測定によるもので、かかる場合吸熱反応はより高温側まで引きずられて起るのが普通であり、とくにキューバ鉱の場合のように、転移の反応が緩慢なときには、上記の顕微鏡観察や粉末X線回折のように、一定

* しかし、上記の顕微鏡観察の項で述べたように、この転移はきわめて緩慢であり、かかる場合、低温型より中間型への転移がより高温側まで引きずられ、この転移と、さらに高温型への転移とが同時におこる可能性も考えられる。

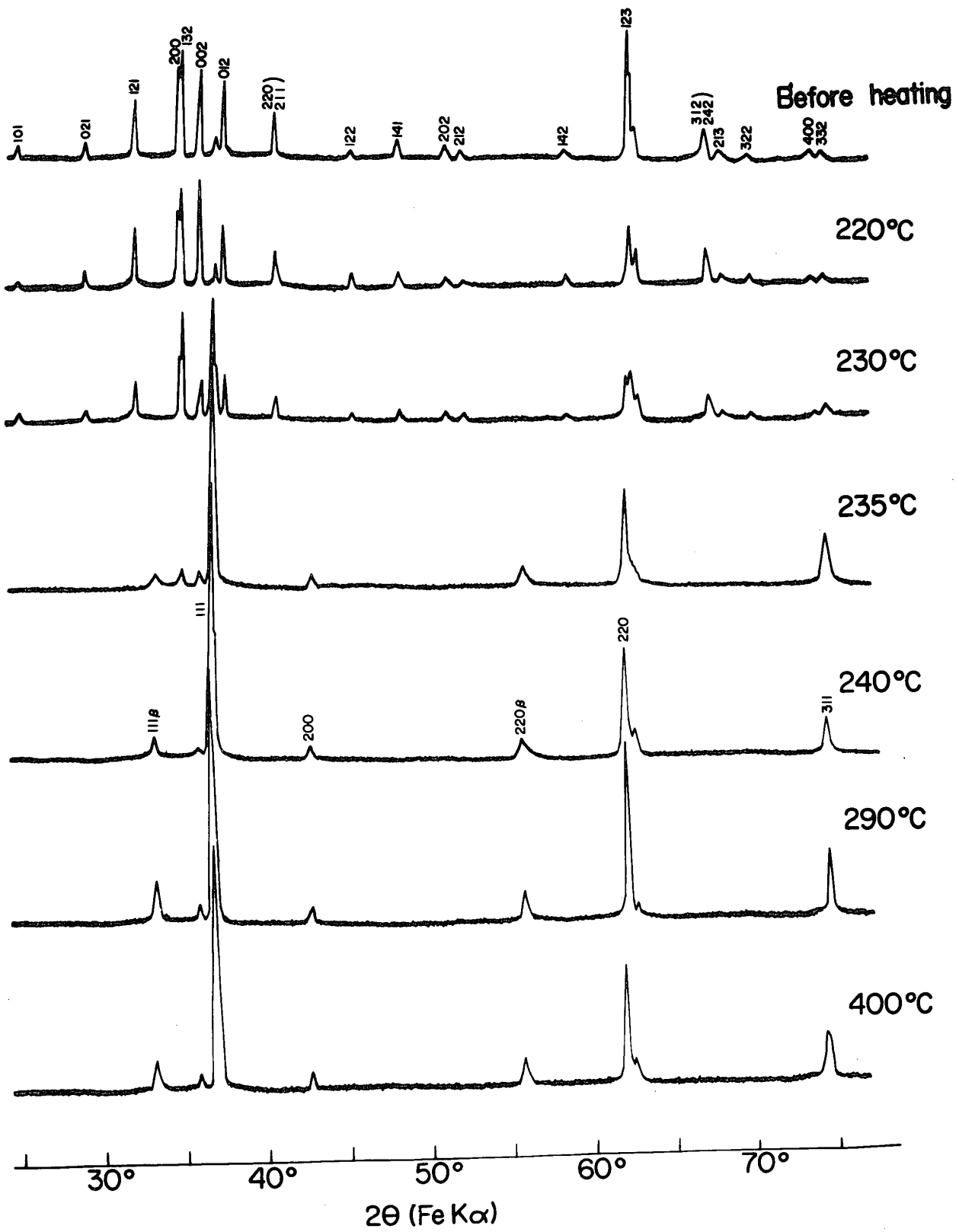


Fig. 2 Thermal change of X-ray powder pattern for cubanite from the Komori mine

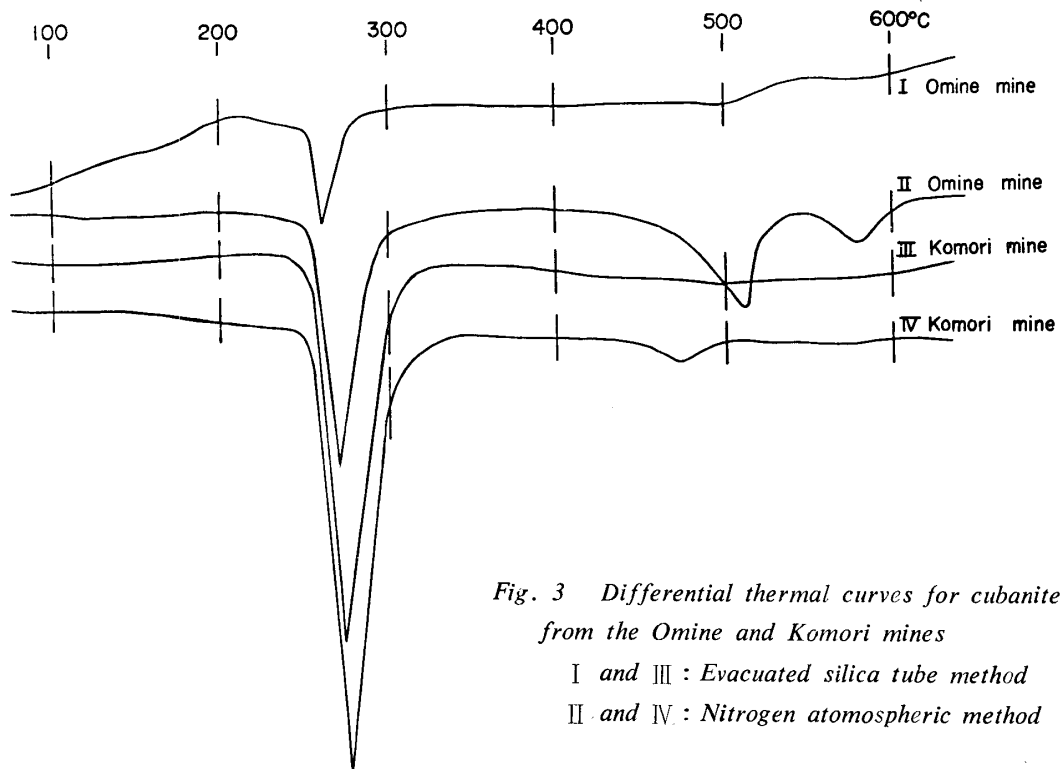


Fig. 3 Differential thermal curves for cubanites from the Omine and Komori mines

I and III : Evacuated silica tube method
 II and IV : Nitrogen atmospheric method

温度に長時間加熱してえられた転移温度より、より高温側で転移反応のピークが現われると想像される。したがって真の転移温度はこの曲線の温度より低温になると考えられる。Fig. 3における曲線中大峰曲線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、温度差はあまり認められない。大峰の曲線IIにみられる510°Cおよび580°C付近の吸熱反応は明らかでないが、おそらく混在する黄銅鉱などの硫化鉱物によるものと解される。また河守曲線IVにみられる480°C付近の吸熱反応も同様な原因が考えられる。

3.4 転移温度に対する圧力の影響

上記のように大峰産キューバ鉱は粉末X線回折の結果から230°C 24 hrs加熱で、部分的に高温型があらわれ、240°C 24 hrs加熱以上ですべて高温型になる。この大峰産山産キューバ鉱の粉末をピストン・シリンダーを用いた squeezer で高圧下に保ち、そのシリンダーの周囲を電気炉で加熱し、転移温度の圧力による変化を粉末X線回折の方法で検討してみた。その結果によれば圧力によって転移温度は低温側に移動し、数1,000気圧の高圧下で約10~40°C程度低下する傾向がみとめられた。しかし、この実験は予備的なものであり、この傾向の確認にはさらに精度の高い実験が必要であろう。

4. 高温型キューバ鉱より低温型への転移について

大峰産キューバ鉱を235~240°C 48 hrs加熱によって高温型に転移させた試料を200°Cで6日間保持して低温型への転移を期待したが、斜方晶系型のは現われなかった。しかし、上記の高温型キューバ鉱を200°Cで20日間以上保持した場合、ときにFig. 4のような粉末X線回折図形をしめすものがえられた。この図形は一見高温型に類するが、ピークの多くが2つに分裂しており、正方晶系型黄銅鉱のそれに似ている。しかし2θ37°の最強ピークは正方晶系黄銅鉱型の場合は単一ピークであり、この点より考えればむしろ等軸晶系高温型と正方晶系型の両キューバ鉱の混合物であるか、やや固溶体組成の異なる2相の高温型キューバ鉱の混合物のいずれかと想像されるが、spacingの値からはむしろ前者の高温型と正方形(黄銅鉱型)との混合物である可能性が強い。この点さらに実験的検討をすすめているので、正方晶系型キューバ鉱の存在やその温度領域について明らかになるであろう。YundとKullerud(1961)¹⁾は400°Cで合成した高温型キューバ鉱を260°C以下の温度で80日間加熱したところ、その試料は正方晶系黄銅鉱と同様な粉末X線回折を呈した。このことより彼らは正方晶系型キューバ鉱の存在をみとめて、200°Cより260°Cの間の安定相としている。

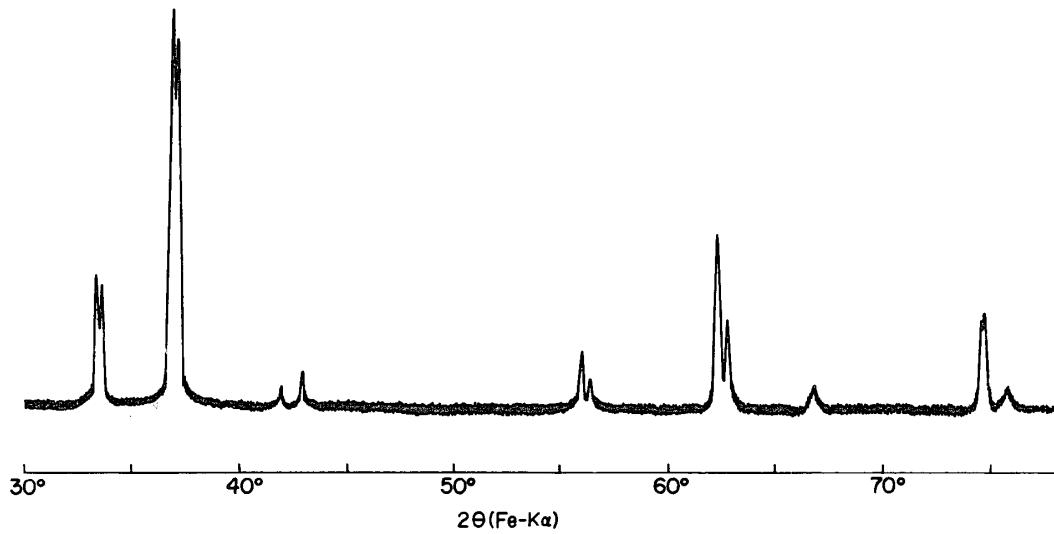


Fig. 4 The X-ray powder pattern for annealed cubanite, which was cubic form before annealing, at 200°C for 21 days

5. 要 約

岩手県大峰鉱山および京都府河守鉱山産キューバ鉱の低温型—高温型転移について加熱実験を試みつぎのような結果をえた。

- 1) 顕微鏡下の観察で河守産キューバ鉱は200°C 39 hrs ないし218°C 42 hrs でパッチ状ないし葉片状の異種の異方性キューバ鉱が現われはじめ、222°C 72 hrs ないし227°C 28 hrs で等方性に近いキューバ鉱が部分的に葉片ないし聚片双晶状をなして現出し、228°C 72 hrs 加熱では大部分が高温型等方性の褐色キューバ鉱に変わり、局部的に異方性キューバ鉱が残存する程度となり、233°C 70 hrs および237°C 15 hrs ではほとんど高温型キューバ鉱に変化してしまう。
- 2) 大峰産キューバ鉱は220°C 24 hrs 程度では粉末X線回折図形上変化はみとめられないが、230°C 24 hrs 加熱では等軸型キューバ鉱の最強ピーク(111)が斜方晶系キューバ鉱の図形中に現われ、両型キューバ鉱の共存を示し、240°C 24 hrs 加熱ですべて等軸型に変化する。一方河守産のものも230°C 24 hrs 加熱で斜方型、等軸型両キューバ鉱が共存し、235°C 24 hrs 加熱で斜方型はすべて等軸型に変化する。
- 3) 上記の転移は示差熱分析でも観察され、Fig. 3 のように254°±3°C で始まり、265°~275°C にピークを有する単一の著しい吸熱反応としてあらわされる。この反応は真の転移温度より高温側に引きずられて起っている。
- 4) 転移点は高压下ではさらに低温側に移動し、数

1,000kg/cm² 下では約10~40°C 程度低温になる疑がある。

- 5) 高温型より低温型への移化は200°C で65日間かけても困難で、この反応はきわめて緩慢である。この場合Fig. 4 に示したように等軸型と正方形両キューバ鉱の混合物らしきものがあらわれてくる。

謝辞、実験に供した河守産試料は日本鉱業株式会社および科学博物館加藤昭博士より贈与されたもので、この御好意に対して感謝の意を表す。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) R. A. Yund and G. Kullerud: *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **60**, 180 (1961)
- 2) 萱木浅彦: 鉱物学会講演要旨集, **11** (1962)
- 3) 藤木良規: 鉱山地質, **12**, 300 (1962)
- 4) M. Sawada, M. Ozima and Y. Fujiki: *Jour. Geomag. Geoelect.*, **14**, 107 (1962)
- 5) 溝田忠人, 小松正幸, 岡安夫: 地学5学会連合学術大会講演要旨集, 288 (1971)
- 6) P. Ramdohr: *Zeits. f. prakt. Geol.*, **36**, 169 (1928)
- 7) H. Borchert: *Chemie d. Erde*, **9**, 145 (1934)
- 8) 竹内常彦, 山岡一雄: 岩鉱会誌, **52**, 39, 90 (1964)
- 9) 藤木良規: 鉱山地質, **14**, 36 (1964)
- 10) 藤木良規: 鉱山地質, **13**, 339 (1963)
- 11) P. Ramdohr: *The Ore Minerals and Their Intergrowth*, Pergamon Press, (1969) p. 619
- 12) L. G. Berry and R. M. Thompson: *X-ray powder data for ore minerals*, The Peacock Atlas, Geol. Soc. America Mem., N. Y. (1962) Section 90.
- 13) 萱木浅彦, 鳥敏史, 北風嵐: 山口大工学部研究報告, **22**, 10 (1971)

(昭和46年12月15日受理)