

Cu-Fe-S 系 鉱物の熱水合成とその相平衡, とくに 400°C および 500°C について

Hydrothermal synthesis of minerals in the system Cu-Fe-S
and their phase equilibrium at 400°C and 500°C

菅 木 浅 彦 (Asahiko Sugaki)*
北 風 嵐 (Arashi Kitakaze)*
上 野 禎 一 (Tei-ichi Ueno)**

Phase equilibrium in the central part of the system Cu-Fe-S has been studied by thermal gradient transporting method with 5 m NH₄Cl aqueous solution in gold tube at 400°C and 500°C under pressure of 1,000 kg/cm² and 2,000 kg/cm². As shown in the phase diagrams (Figs. 3 and 4) obtained by the synthetic experiments, there are four solid solutions of bornite, intermediate solid solution, pyrrhotite and chalcopyrite. But, the last latter has very limited range only close to stoichiometric composition CuFeS₂. The area of intermediate solid solution is changed by temperature or pressure as moving its area to copper rich direction in the case of increasing temperature or pressure as shown in Figs. 5 and 7. Also, the composition of intermediate solid solution assembled with chalcopyrite and pyrite, or pyrrhotite and pyrite are moved to iron rich side by decreasing of temperature or pressure. From this fact, it is found that the exsolution of bornite and chalcopyrite from intermediate solid solution occurs due to decreasing of pressure besides temperature.

The tie line between nukundamite and chalcopyrite (Figs. 3 and 4) is stable at 400°C and 500°C under hydrothermal condition as same as that at 300°C and 350°C by Sugaki *et al.* (1975). Accordingly, the assemblage of bornite and pyrite which is common in natural copper ore is not found during the experiments of this time though it occurs in the experiments of the evacuated silica tube method by Yund and Kullerud (1966). There is a possibility that its assemblage may be formed at temperatures below 300°C under hydrothermal condition. Meanwhile the tie line change from intermediate solid solution-pyrite (high temperature) to chalcopyrite-pyrrhotite (low temperature) was examined under 1,000 kg/cm² and 2,000 kg/cm² and its temperature was confirmed to be 325°C in good accordance with 328±5°C by Yund and Kullerud. Its temperature is independent of pressure below 2,000 kg/cm² as shown in Fig. 10.

1. ま え が き

天然における金属鉱物の生成機構やその条件を考察する場合、鉱石鉱物の相平衡に関する資料が重要である。そのために鉱石鉱物中その大部分を占める硫化鉱物の合成とその相平衡に関する実験的研究が1950年以後盛んに行われ、多くの資料が蓄積されつつある。鉱石鉱物の研究上最も重要な鉱物群は諸種の鉱床より普遍的に産するCu-Fe-S系鉱物で、鉱石鉱物の生成条件やその晶出

機構を明らかにしようとする場合、まずこの系に属する鉱物の合成や相平衡に関する実験が必要である。したがって、1937年 Merwin & Lombard によるCu-Fe-S系の相平衡に関する研究以来、Schlegel & Schüller(1952), Roseboom & Kullerud(1958), Brett(1963), Sugaki(1965), Yund & Kullerud(1966), Mukaiyama & Izawa(1970), Cabri(1973) および Barton(1973) などの研究により、200°~700°Cの温度範囲での相関係、固溶体領域、温度降下による鉱物組合せの変化および固溶体領域の減少な

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

** 同上 (現在 福岡教育大学地学教室)

どが一応明らかにされた。しかし、この系の相関係は複雑であり、安定鉱物組合せ、固溶体範囲、結線 (tie line) 変化、温度-鉱物組合せ (または固溶体組成)-硫黄フュガシティー関係など詳細かつ正確な資料は求められていない。しかもこの系のほぼ中央部に黄銅鉱あるいはキューバ鉱類似の新しい鉱物相 talnakhite (Budko & Kulagov, 1963; Genkin *et al.*, 1966), mooihokite (Cabri & Hall, 1972) および haycockite (Hall & Weiblen, 1968) が見出され、200°C 以下の低温での Cu-Fe-S 系中央部の相関係はきわめて複雑になることが予想されるが、全く未解である (Cabri, 1967, 1973; Cabri & Hall, 1971, 1972; Cabri & Harris, 1971)。

上記の諸研究はすべて乾式法によるもので、天然の鉱床の生成される条件、たとえば熱水条件とはかなり異なる条件下での実験である。また乾式法では低温での反応速度が遅く相平衡実験を困難にしている。これらのため天然の条件により近い熱水溶液中での合成および相平衡実験を行い、乾式法の結果と比較検討してみる必要が生じてきた。Sugaki *et al.* (1975) は熱水溶液 (5m NH₄Cl 水溶液) を用い、Cu-Fe-S 系鉱物の合成とその相平衡に関する実験を行い、300°C および 350°C での相図を求めている。この実験によれば、系中央部にきわめて限られた範囲の小規模な黄銅鉱固溶体と広領域を占める中間固溶体 (intermediate solid solution, iss) との存在が確かめられた。この結果は Mukaiyama & Izawa (1970) および Barton (1973) によるそれとはほぼ近似するが、Yund & Kullerud (1966) の相図とは全く異なっている。また上記した乾式法による実験では、700°C 以下の温度で斑銅鉱-黄鉄鉱結線が安定に存在するが、Sugaki *et al.* (1975) による 300°C および 350°C での熱水合成の実験ではアイダ鉱 (idaite)*-黄銅鉱結線が存在するため、斑銅鉱+黄鉄鉱組合せが生じないなどの違いが認められた。しかし、Yund & Kullerud (1966) による 328°C 付近で生じるキューバ鉱固溶体 (中間固溶体)-黄鉄鉱結線 (高温で安定) から黄銅鉱固溶体-磁硫鉄鉱結線 (低温で安定) への変化は Sugaki *et al.* (1975) の熱水条件下の実験でも確かめられている。

Sugaki *et al.* (1975) による熱水実験は 300°C および 350°C の低温部に限られ、実験の Run 数も必ずしも十分ではなく、また Cu-Fe-S 系全領域にわたる実験もない。そこで筆者らは彼らの実験をさらに進め、上記の温度のほかに 400°C および 500°C での熱水合成を行い、上述した問題点、とくに中間固溶体の範囲、それと温度および圧力との関係、斑銅鉱固溶体-黄鉄鉱結線の存在

の有無、黄銅鉱+磁硫鉄鉱組合せの生成温度およびその圧力依存性などについて検討を加えた。しかし、Cu-Fe-S 系の全領域にわたる相平衡実験としては、まだ十分でなく、今なお実験を継続中であるが、現在までの実験結果をまとめて報告し、批判を仰ぐことにする。

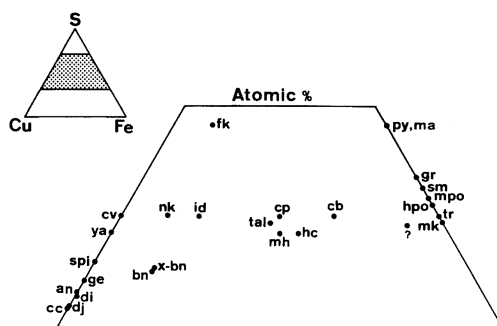


Fig. 1. Minerals in the Cu-Fe-S system.

cv: covellite, ya: yarrowite, spj: spionkopite, ge: geerite, an: anilite, di: digenite, dj: djurleite, cc: chalcocite, fk: fukuchilite, nk: nukundamite, id: idaite, bn: bornite, x-bn: x-bornite, cp: chalcopyrite, cb: cubanite, tal: talnakhite, mh: mooihokite, hc: haycockite, py: pyrite, ma: marcasite, gr: greigite, sm: smythite, mpo: monoclinic pyrrhotite, hpo: hexagonal pyrrhotite, tr: troilite, mk: mackinawite.

今現在までわかっている Cu-Fe-S 系に属する鉱物群を Cu-Fe-S 三角図中に示せば Fig. 1 のようで、そのうち本実験によって生じた鉱物相は後述するように、銅藍、ヌクンダム鉱 (nukundamite, Cu_{3.4}Fe_{0.6}S₄), 黄鉄鉱, 斑銅鉱, 黄銅鉱, 中間固溶体および磁硫鉄鉱 (六方型) の 7 相である。

2. 実験の方法

2.1 合成実験

合成実験は Chernyshev & Anfilogov (1968), Scott & Barnes (1971), Sugaki & Kitakaze (1972) および Sugaki *et al.* (1975, 1976) による実験と同様で、温度勾配法による熱水溶液中での硫化鉱物の溶解度差を利用して Cu-Fe-S 系鉱物の合成を行った。すなわち、合成容器として径 4 mm, 長さ 40 mm, 厚さ 0.1 mm の金パイプを用い、その一端を直流アークにて封じた後、溶媒として濃

* Rice *et al.* (1979), Sugaki *et al.* (1981) の研究によれば、このアイダ鉱はヌクンダム鉱に相当する。

度 5m の塩化アンモニウム水溶液 (0.13~0.20ml)*, 出発物質として乾式法 (真空密封ガラス管法) で合成した Cu-Fe-S 系鉱物あるいはその混合物 50mg を入れ, 金パイプの他の端をアークで密封し使用した。密封金パイプは压力容器である Hastelloy 製の円筒状オートクレーブに入れられ, さらにオートクレーブは縦型電気炉に挿入され, 加熱された。この電気炉は上下 2 つのヒーター (カンタル線) を有し, これにより電気炉内に任意の上下高上低の温度勾配をつくることができるように設計されている。この温度勾配は円筒状オートクレーブ外壁の上下 2 箇所につけられた小孔に挿入したシース型クロメル・アルメル熱電対で測定され, 普通相平衡実験の場合 1°~2°C/cm 程度の温度勾配が採用された。たとえば 2°C/cm の温度勾配の場合, オートクレーブ中に入れられた金パイプ上下の温度差は 8°C となる。金パイプ下底の高温部で出発物質の Cu-Fe-S 系鉱物が溶媒中に溶解し, 対流により金パイプの上部に運ばれ, その上端の低温部で Cu-Fe-S 系鉱物が晶出する。温度勾配が大きい場合には短期間にかなりの量の晶出物をうるることが可能であるが, 平衡状態での鉱物組合せや固溶体をうることができず, 相図を求めるための合成実験の場合には, 上記のような穏やかな温度勾配を選ぶ必要がある。鉱物の晶出温度はオートクレーブ内部に金パイプの上端に接近して挿入されたシース型クロメル・アルメル熱電対により直接測定された。従来オートクレーブを用いる実験の場合 オートクレーブ外壁の測温で内部の温度を推定することがよくあるが, 筆者らの測定では, たとえば 500°C 加熱の場合, 内部の温度が外壁のそれより 20°~25°C あるいはそれ以上低くなっており オートクレーブ外壁の測温のみでは危険である。オートクレーブ内部の肝心な個所の温度を直接測定する必要がある。オートクレーブの圧力は, これに直結したブルドン管式圧力計 (ハイゼ製) で測定した。

この熱水合成は 4~20 日にいたる連続実験でかなりの長期間を要する。しかし期間中の温度および圧力変動はそれぞれ 400° および 500°C でともに $\pm 3^\circ\text{C}$, 1,000 kg/cm² および 2,000 kg/cm² で ± 10 および 20 kg/cm² 程度であった。電気炉上下 2 個のヒーターの温度調節は電子式記録調節計 (千野製) によるオンオフ制御, あるいは電子式偏差指示温度調節計 (千野製) による PID 連続制御で行った。

2.2 合成相の同定

上記の方法で合成された鉱物相は後述するように大きく一般に 0.05~0.2mm の自形ないし半自形の単結晶あ

るいはその集合で, 乾式法で合成されたものより大きくかつ結晶形の発達もよく, 同定し易い。相の同定には双眼顕微鏡および走査型電子顕微鏡による結晶形態の観察, 鉱石 (反射) 顕微鏡による光学的性質の試験, 粉末 X 線回折および EPMA などを併用した。合成物の量が一般に 40~50mg の少量であるので, X 線ディフラクトメーターは使用せず, ギニエカメラ (フィリップス製 XDC-700) を専ら用いた。

2.3 EPMA 分析

分析には島津 ARL-EMX2 型 (X 線取り出し角 52.5°) にオンラインで X 線強度値の計数処理ができるようにした装置を使用した。この計数処理装置はパーソナルコンピュータ (横河・ヒューレット・パッカド製 9825S) とインターフェースで構成され, X 線強度値の入力, 補正計算および分析結果の出力機能を有している。分析は加速電圧 20 kV, 試料電流 0.020 μA (黄銅鉱上) の測定条件で, 通常 2~3 μm , 離溶組織を有する試料では 30~40 μm 程度のビーム径で行った。測定 X 線は $\text{CuK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$ および $\text{SK}\alpha$ 線で, その分光結晶として前 2 者に対し, LiF , 後者に ADP を用いた。標準試料として黄銅鉱固溶体および中間固溶体の分析に天然産黄銅鉱 (CuFeS_2) を, 斑銅鉱固溶体のそれに合成斑銅鉱 (Cu_6FeS_4) を, また磁硫鉄鉱のそれに合成トロイライト (FeS) および黄銅鉱を用いた。測定は 10 秒間 5 回行ったが, これらの値はオンラインで計数処理装置に入り, その平均値が X 線強度値として記憶され, 5~10 の分析点についての X 線強度の測定終了後, 補正計算を行い, 直ちに分析値がプリントアウトされる。この補正計算はバックグランドおよび散乱補正を行った後, 硫化鉱物系の α -factor 値 (荻木他, 1974, 1976) を用いて Bence & Albee (1968) の方法によった。また測定中ビームの微小変化を装置の電子光学系中に新しく設けたビーム電流検出回路により測定し, その変化 (通常 0.5% 以下) を上記計数処理装置にオンラインし, 自動的に X 線強度値を補正できるようにした。

3. 実験結果

3.1 500°C における相平衡

500°C の温度で圧力 1,000 kg/cm² および 2,000 kg/cm², 一部 700 kg/cm² の条件下で行った熱水合成実験の結果は Table 1 のようで, 表中には出発物質の全組成, その構成鉱物種, 圧力, 加熱 (実験) 期間および合成された鉱物相が示されており, 合成実験は 4 日間ないし 20 日間の長期に亘って行われた。これによって生じた Cu-

* この溶液の常温における pH は 4.6 である。

Table 1. Results of hydrothermal experiments at 500°C in the Cu-Fe-S system

Run No.	Nutrient materials			Reactants	Press. (kg/cm ²)	Heating period (days)	Synthetic phases
	Compositions (at. %) Cu	Fe	S				
CFSH 26	20.83	33.34	45.83	po+iss+bnss	2000	6	bnss+iss
CFSH 27	19.98	45.05	34.97	Fe+bnss+po	"	5	iss
CFSH 28	5.00	39.97	55.03	iss+po+py	"	5	iss+po
CFSH 31	20.83	33.34	45.83	po+iss+bnss	"	6	iss+cp
CFSH 32	19.98	45.05	34.97	po+iss+Fe	"	15	iss+po
CFSH 33	28.84	25.97	45.19	iss+bnss	"	7	iss
CFSH 34	5.00	39.97	55.03	iss+po+py	"	13	iss+po
CFSH 35	19.98	45.05	34.97	po+bnss+Fe	"	17	iss+bnss
CFSH 36	19.98	45.05	34.97	po+bnss+Fe	"	20	iss+bnss
CFSH 37	20.83	33.34	45.83	iss+bnss+po	"	7	bnss+iss
CFSH 38	20.83	33.34	45.83	iss+bnss+po	"	13	iss+bnss
CFSH 39	28.84	25.97	45.19	iss+bnss	"	10	iss
CFSH 65	37.50	15.00	47.50	bnss+cp+py	"	5	iss+bnss
CFSH 66	20.00	27.50	52.50	bnss+cp+py	"	5	bnss+cp
CFSH 67	10.00	35.00	55.00	iss+po+py	"	5	iss+po+py
CFSH 68	10.00	40.00	50.00	po+iss	"	5	iss+po
CFSH 77	40.00	20.00	40.00	Cu+bnss+po	"	7	bnss+iss
CFSH 78	40.00	17.50	42.50	bnss+iss	"	7	bnss+iss
CFSH 79	25.00	22.50	52.50	bnss+cp+py	"	7	bnss+nk+cp
CFSH 80	52.50	5.00	42.50	cv+bnss+nk	"	7	bnss+nk+cv
CFSH 41	40.00	20.00	40.00	Cu+bnss+po	1000	4	bnss+iss
CFSH 42	40.00	17.50	42.50	bnss+iss	"	4	bnss
CFSH 43	25.00	22.50	52.50	bnss+cp+py	"	4	bnss+cp
CFSH 44	52.50	5.00	42.50	cv+bnss+nk	"	4	bnss+cv+nk
CFSH 81	37.50	15.00	47.50	bnss+cp+py	"	7	bnss
CFSH 82	20.00	27.50	52.50	cp+iss+py	"	7	cp+iss+bnss
CFSH 83	10.00	35.00	55.00	iss+po+py	"	7	iss+py
CFSH 84	10.00	40.00	50.00	iss+po	"	7	iss+po+py
H 18	5.00	39.97	55.03	po+iss+py	"	8	po+iss+py
H 19	30.00	20.00	50.00	cp+bnss+py	"	8	bnss+cp
H 22	19.98	45.05	34.97	Fe+bnss+po	"	8	po+iss+bnss
H 23	54.98	25.05	19.97	bnss+Fe+Cu	"	8	bnss+Cu
H 24	64.97	4.94	30.09	bnss+Cu	"	9	bnss
H 25	45.01	5.06	49.93	bnss+S	"	9	bnss
H 30	49.02	0.97	50.01	Cu+bnss+S	"	15	cv+bnss
H 31	63.00	2.07	34.93	bnss	"	15	bnss
H 32	50.00	5.00	45.00	bnss+nk+cv	"	8	bnss+iss
H 33	40.00	12.00	48.00	bnss+nk+py	"	8	bnss
H 38	55.00	2.00	43.00	cv+bnss	"	7	bnss+cp
H 39	40.00	10.00	50.00	bnss+py+S	"	7	bnss
H 46	20.83	33.34	45.83	po+bnss+iss	"	8	iss+bnss
H 47	36.98	9.99	43.03	nk+py+cv	"	8	bnss+nk+cv
H 52	28.84	25.97	45.19	iss+bnss	"	4	cp+iss
H 40	50.02	7.98	42.00	bnss+nk+py	700	5	bnss+nk
H 41	17.47	34.82	47.71	iss+po	"	5	bnss

Solvent: 5m NH₄Cl aqueous solution

bnss: bornite solid solution, cp: chalcopyrite, cv: covellite, iss: intermediate solid solution, nk: nukundamite, po: pyrrothite, py: pyrite.

Fe-S 系鉱物は斑銅鉱, 銅藍, ヌクンダム鉱, 黄鉄鉱, 黄銅鉱, 中間固溶体および磁硫鉄鉱(六方型)で, これらの走査電顕写真が Fig. 2 に示されている。また合成相* についての EPMA 分析の結果が Table 2 にかかげられている。中間固溶体のうち, キューバ鉱の組成よりやや銅に富み, かつ硫黄分の多い(49~50 atomic %) ものでは試料の冷却中に生じた微細な(1 μm 以下)黄銅鉱葉片がつかねに認められ, 一方斑銅鉱と組合う銅に富む中間固溶体には 2~10 μm 幅, まれに 25 μm 幅の斑銅鉱離溶葉片がみられる。かかる離溶組織を呈する中間固溶体の EPMA 分析は, 前者の場合ビーム径を 30~40 μm 大に拡げて測定** し, 後者の場合のようなやや粗い斑銅鉱葉片をもつものでは, 斑銅鉱葉片が均等に分布する場所

を選び, ビーム径を約 10 μm 大とし, ビームを 100 μm 平方に走査しながら, 100 秒間測定*** し, 10~20 個所の平均値で離溶前の固溶体組成とした。上記の合成実験および EPMA 分析の結果 (Tables 1 および 2) から Cu-Fe-S 系中央部の相図を圧力条件 2,000 kg/cm² で求めれば Fig. 3 のようである。1,000 kg/cm² においても 2,000 kg/cm² とほぼ同様な鉱物組合せと固溶体領域を有し, 圧力による変化はあまりみられないが, 後述するように詳しく観察すれば, 中間固溶体および斑銅鉱固溶体範囲や一変系 (univariant) 組合せの中間固溶体および斑銅鉱固溶体組成が若干異なっている。この相図には明らかに斑銅鉱 (bn), 中間固溶体 (iss) および磁硫鉄鉱 (po) の 3 固溶体がみとめられ, 中間固溶体の領域内に mooihoekite

* 500°C はヌクンダム鉱の安定上限温度に近いので, 同鉱は薄膜状を呈し, 分析できなかった。

** 10~20 点の分析値は分析誤差内で一致し, とくに分析法上の問題は認められない。

*** 個々の分析値で ±0.5% 程度の変動が認められたが, 10~20 個所の分析値の平均値は同様な操作を 3 回繰返した場合でもほぼ一致した。

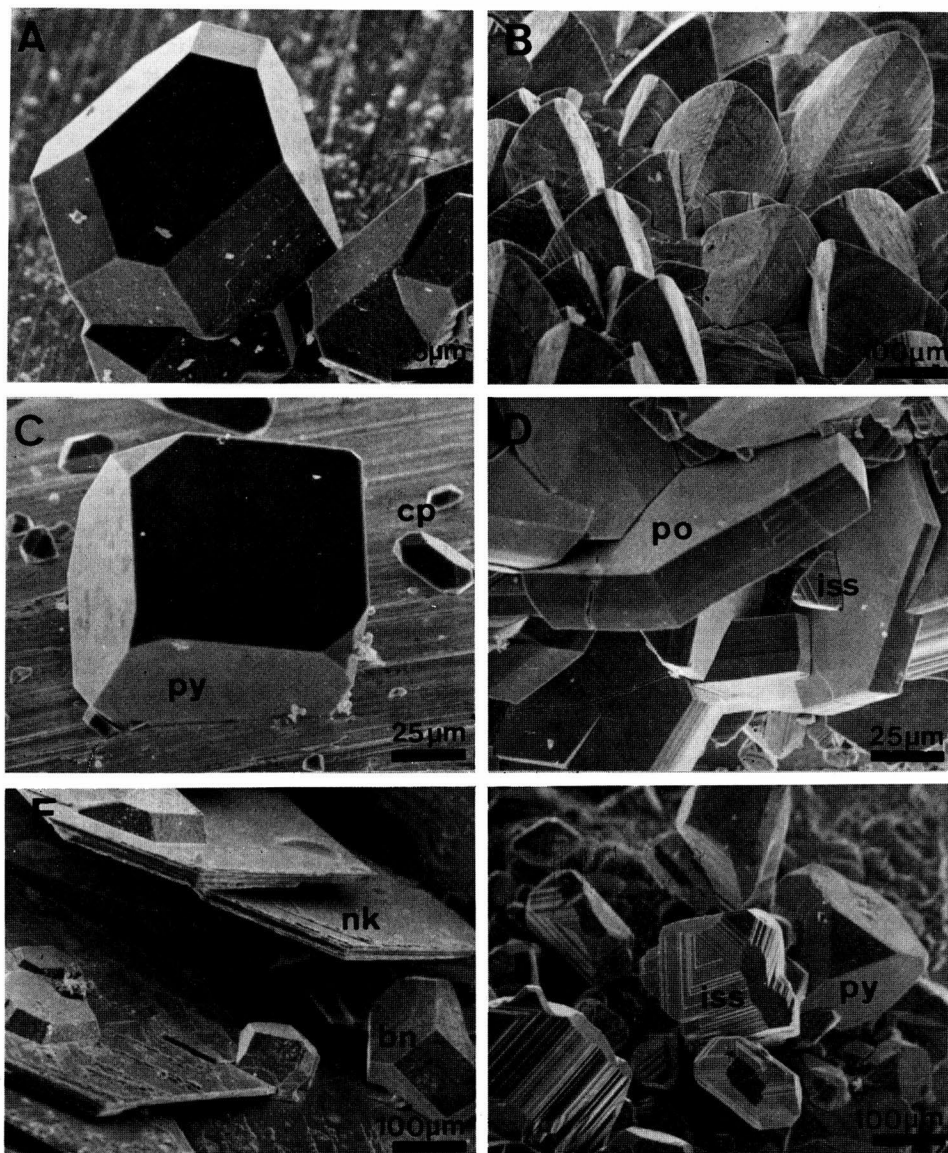


Fig. 2. Scanning electron micrographs of sulfide crystals synthesized hydrothermally.

A: Bornite at 400°C, B: Chalcopyrite at 400°C, C: Pyrite and chalcopyrite at 500°C, D: Pyrrhotite and intermediate solid solution at 500°C, E: Nukundamite and bornite at 400°C, F: Intermediate solid solution and pyrite at 500°C.

組成を含むが、キューバ鉱の組成は固溶体より離れてさらに鉄に富む側に位し、talanxhite および haycockite のそれは固溶体境界の上限 および 下限にそれぞれ位置する。黄銅鉱は分析の結果ほとんど化学量論的組成で、その固溶体領域は認め難いが、筆者らによる乾式法による 500°C での合成実験の結果固溶体の存在が確かめられたの

で、これを参考にして相図ではごく限られた固溶体として表している。系中央部における一変系鉱物組合せとしては相図に示されているように、

銅藍+黄鉄鉱+硫黄
銅藍+ヌクンダム鉱+黄鉄鉱
ヌクンダム鉱+黄銅鉱+黄鉄鉱

Table 2. Analytical data for the phases synthesized by hydrothermal experiments at 500°C.

Run No.	Phases	Weight %			Total	Atomic %		
		Cu	Fe	S		Cu	Fe	S
2000 kg/cm ²								
CFSH 26	iss	45.6	24.4	30.0	100.9	33.9	20.6	45.5
CFSH 27	iss	36.6	31.8	31.0	99.4	27.3	27.0	45.8
CFSH 31	iss	41.1	27.0	32.5	100.6	30.2	22.6	47.2
CFSH 32	iss	25.9	39.5	34.3	99.7	18.7	32.4	49.0
CFSH 33	ips	35.8	30.7	33.6	100.1	26.0	25.5	48.5
CFSH 34	iss	26.2	38.6	35.1	99.9	18.8	31.5	49.8
CFSH 35	bnss	61.7	13.6	25.2	100.5	48.5	12.2	39.3
	iss	42.0	27.8	30.5	100.3	31.3	23.6	45.1
CFSH 65	bnss	65.5	9.4	25.2	100.1	51.9	8.5	39.6
CFSH 66	bnss	61.0	13.6	26.4	101.0	47.4	12.0	40.6
	cp	35.2	30.7	35.2	101.1	25.2	25.0	49.9
CFSH 67	iss	26.4	38.2	35.5	100.1	19.0	31.2	49.8
	po	1.4	58.4	39.9	99.7	1.0	45.2	53.8
	py	0.0	46.4	54.0	100.4	0.0	33.0	67.0
CFSH 68	po	1.5	58.2	39.7	99.4	1.0	45.2	53.8
	iss	25.7	38.9	35.3	99.9	18.5	31.7	49.8
CFSH 77	bnss	62.8	12.3	25.7	100.8	49.2	11.0	39.9
	cp	34.7	30.5	34.9	100.1	25.0	25.0	49.9
CFSH 78	bnss	60.7	13.8	26.0	100.5	47.4	12.3	40.3
CFSH 79	bnss	72.0	4.3	23.7	100.0	58.1	3.9	37.9
CFSH 80	bnss	58.9	15.0	26.6	100.5	45.8	13.3	41.0
1000 kg/cm ²								
CFSH 41	bnss	57.2	16.3	27.0	100.5	44.2	14.3	41.5
CFSH 42	bnss	61.1	13.8	25.9	100.8	47.7	12.3	40.1
CFSH 43	cp	35.0	30.7	35.3	101.0	25.0	25.0	50.0
	bnss	63.8	11.8	25.6	101.2	49.9	10.5	39.7
CFSH 44	bnss	71.0	5.6	24.1	100.7	56.7	5.1	38.2
CFSH 81	bnss	63.4	11.0	26.1	100.5	49.7	9.8	40.5
CFSH 82	cp	35.3	30.6	35.1	101.0	25.3	24.9	49.8
	bnss	62.4	12.3	25.5	100.2	49.2	11.0	39.8
CFSH 83	iss	27.6	37.4	35.3	100.3	19.7	30.4	49.9
CFSH 84	iss	25.7	39.7	35.3	100.7	18.2	32.1	49.7
	py	0.0	46.9	53.9	100.8	0.0	33.3	66.7
	po	1.1	58.5	39.8	99.4	0.8	45.4	53.8
H 18	iss	26.6	38.9	35.1	100.6	18.9	31.5	49.6
	po	1.4	58.6	39.6	99.6	1.0	45.4	53.6
H 19	bnss	61.9	11.7	26.1	99.8	48.6	10.6	40.8
	cp	34.7	30.3	34.7	99.7	25.1	25.0	49.9
H 22	iss	24.8	40.4	35.1	100.3	17.8	32.7	49.5
	po	2.9	59.6	37.1	99.6	2.1	47.0	50.9
H 32	bnss	75.5	3.5	20.9	99.9	62.2	3.4	34.3
H 39	bnss	69.0	1.0	20.2	100.2	65.7	0.9	33.4
H 46	iss	41.1	26.2	31.6	98.9	30.8	22.3	46.9
H 47	bnss	72.4	3.8	23.0	99.2	59.2	3.6	37.2
H 51	bnss	60.8	13.4	25.6	99.8	48.0	12.0	40.0
H 52	iss	37.1	28.9	33.3	99.3	27.3	24.2	48.5

中間固溶体+黄銅鉱+黄鉄鉱
 中間固溶体+黄鉄鉱+磁硫鉄鉱
 銅藍+スクンダム鉱+斑銅鉱
 スクンダム鉱+斑銅鉱+黄銅鉱
 斑銅鉱+中間固溶体+黄銅鉱
 斑銅鉱+中間固溶体+磁硫鉄鉱
 (金属鉄+斑銅鉱+金属銅)*
 (斑銅鉱+磁硫鉄鉱+金属鉄)

がみられ、この温度においてもスクンダム鉱-黄銅鉱結線(組合せ)が安定に存在し、Yund & Kullerud (1966)の実験のように斑銅鉱+黄鉄鉱組合せは生じない。また中間固溶体が黄鉄鉱と安定組合せをつくるために、黄銅鉱+磁硫鉄鉱組合せを生じていない。これらの結果は Sugaki *et al.* (1975) による 350°C の相図と同様で固溶体範囲の変化以外は本質的な差異は認められない。

3.2 400°C における相平衡

500°C 同様 400°C における合成実験の結果を一括表示すれば Table 3 のようで、実験は 300, 700, 1,000 および 2,000 kg/cm² の压力下で 4 日ないし 20 日連続して行われた。この実験によって合成された鉱物相は 500°C の場合と全く同一で、斑銅鉱、銅藍、黄鉄鉱、スクンダム鉱、黄銅鉱、中間固溶体および磁硫鉄鉱(六方型)であり、Fig. 2 にその一部の走査型電顕写真がかかげられている。これらの合成相の EPMA 分析結果は Table 4 のようで、分析数は十分でないが、一応斑銅鉱、中間固溶

* 括弧内のものは本実験では未確認で、相関係から推定した組合せである。

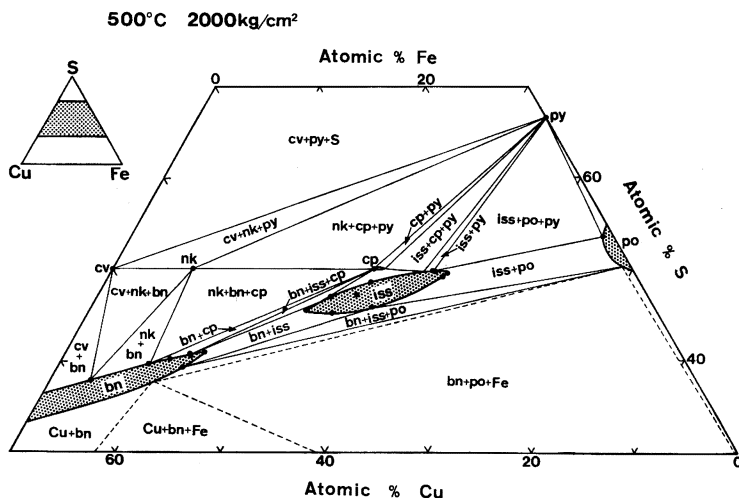


Fig. 3. Phase relations in the central portion of the Cu-Fe-S system at 500°C and 2000 kg/cm² under hydrothermal conditions. Solid circles show the analytical composition of the synthetic phases. Abbreviations in the figure are shown in Fig. 1. iss: intermediate solid solution.

Table 3. Results of hydrothermal experiments at 400°C in the Cu-Fe-S system.

Run No.	Nutrient materials			Reactants	Press. (kg/cm ²)	Heating period (days)	Synthetic phases
	Compositions (at. %)						
	Cu	Fe	S				
CFSH 49	40.00	20.00	40.00	Cu+bnss+po	2000	7	bnss
CFSH 50	40.00	17.50	42.50	bnss+iss	"	7	bnss+iss+cp
CFSH 51	25.00	22.50	52.50	bnss+cp+py	"	7	bnss+cp
CFSH 52	52.50	5.00	42.50	cv+bnss+nk	"	7	bnss+nk+cv
CFSH 53	20.00	27.50	52.50	cp+iss+py	"	6	cp+py
CFSH 54	10.00	35.00	55.00	iss+po+py	"	6	iss+po+py
CFSH 55	37.50	15.00	47.50	bnss+cp+py	"	7	bnss
CFSH 56	10.00	40.00	50.00	po+iss	"	7	po+iss
CFSH 71	10.00	35.00	55.00	iss+po+py	1000	9	iss+po+py
CFSH 72	10.00	40.00	50.00	po+iss	"	9	po+iss
H 13	34.99	15.01	50.00	bnss+nk+py	"	7	bnss+nk+cp
H 14	30.00	20.00	50.00	bnss+cp+py	"	10	bnss+cp
H 16	5.00	39.97	55.03	po+iss+py	"	10	po+iss+py
H 20	19.98	45.05	34.97	Fe+bnss+po	"	10	po
H 21	54.98	25.05	19.97	bnss+Fe+Cu	"	10	bnss+iss
H 26	64.97	4.94	30.09	bnss+Cu	"	10	bnss
H 27	45.01	5.06	49.93	bnss+S	"	10	bnss+iss
H 28	49.02	0.97	50.01	cv+bnss+S	"	15	cv+bnss
H 29	63.00	2.07	34.93	bnss	"	15	bnss
H 34	40.00	12.00	48.00	bnss+nk+py	"	10	bnss+nk+cp
H 35	50.00	5.00	45.00	bnss+nk+cv	"	10	nk+cp
H 36	40.00	10.00	50.00	bnss+py+S	"	10	bnss+nk+cp
H 37	55.00	2.00	43.00	cv+bnss	"	10	bnss
H 49	5.00	39.97	55.03	po+iss+py	"	6	iss+po
H 50	22.22	27.78	50.00	cp+iss+py	"	6	cp+iss
H 42	17.48	34.82	47.71	iss+po	700	4	cp+iss
H 43	50.02	7.98	42.00	bnss+nk+py	"	4	bnss+nk
H 44	36.98	9.99	53.03	nk+py+cv	"	4	nk+bnss
H 45	20.83	33.34	45.83	iss+po+bnss	"	4	iss+cp+py
CFSH 1	26.00	26.00	48.00	iss	300	15	iss
CFSH 2	22.22	27.78	50.00	cp+iss+py	"	13	cp+iss+py
CFSH 3	30.00	20.00	50.00	bnss+nk+py	"	18	bnss+nk+cp
CFSH 4	25.00	20.00	55.00	bnss+nk+py	"	13	nk+cp+py
CFSH 5	5.00	40.00	55.00	iss+po+py	"	14	iss+po+py
CFSH 6	50.00	5.00	45.00	cv+bnss+nk	"	20	cv+bnss+nk
CFSH 7	35.00	20.00	35.00	bnss+iss	"	20	bnss+cp+iss
CFSH 8	35.00	20.00	35.00	bnss+iss	"	20	bnss+nk
CFSH 9	37.00	10.00	53.00	py+nk+cv	"	18	nk+cv
CFSH 10	17.47	34.82	47.71	iss+po	"	14	iss+po+py

Solvent : 5m NH₄Cl aqueous solution

Table 4. Analytical data for the phases synthesized at 400°C.

Run No.	Phases	Weight %			Atomic %			
		Cu	Fe	S	Total	Cu	Fe	S
2000 kg/cm ²								
CFSH 49	bnss	57.4	15.8	26.6	99.8	44.8	14.1	41.1
	iss	39.2	29.7	32.0	100.9	28.7	24.8	46.5
CFSH 50	cp	34.7	30.6	35.0	100.3	25.0	25.1	49.9
	bnss	58.4	15.3	26.7	100.4	45.4	13.5	41.1
	iss	41.6	27.1	32.2	100.9	30.5	22.6	46.8
CFSH 51	cp	34.9	30.1	34.6	99.6	25.3	24.9	49.8
	bnss	63.4	11.7	24.8	99.5	30.5	10.6	39.1
CFSH 52	bnss	70.8	5.1	23.5	99.4	57.5	4.8	37.7
CFSH 53	cp	34.7	30.9	35.0	100.6	24.9	25.3	49.8
CFSH 54	iss	25.3	39.4	35.4	100.1	18.1	31.9	50.0
	po	0.8	58.8	39.7	99.3	0.5	45.8	53.7
CFSH 56	iss	24.1	40.7	35.3	100.1	17.2	33.0	49.8
	po	0.9	59.7	39.6	100.2	0.6	46.1	53.3
CFSH 55	bnss	67.6	8.1	24.4	100.1	54.0	7.4	38.6
1000 kg/cm ²								
CFSH 71	iss	24.1	40.1	35.2	99.4	17.3	32.7	50.0
	po	0.5	59.0	39.7	99.2	0.3	45.9	53.9
	py	0.0	46.2	53.9	100.1	0.0	33.0	67.0
CFSH 72	iss	24.7	39.8	35.5	100.0	17.6	32.3	50.1
	po	0.4	59.0	39.5	98.9	0.3	46.0	53.7
H 13	bnss	68.5	7.1	24.0	99.6	55.2	6.5	38.3
H 14	bnss	62.8	12.2	25.6	100.6	49.3	10.9	39.8
H 16	po	0.6	58.9	39.7	99.2	0.4	45.8	53.8
H 20	po	1.0	62.5	37.4	100.9	0.7	48.6	50.7
H 21	iss	40.5	27.9	31.7	100.1	30.0	23.5	46.5
	bnss	67.4	8.3	24.2	99.9	54.0	7.6	38.4
H 26	bnss	71.7	4.8	23.0	99.5	58.4	4.5	37.1
H 27	bnss	65.6	8.9	25.0	99.5	52.4	8.1	39.5
H 29	bnss	75.7	1.8	21.7	99.2	62.7	1.7	35.6
H 34	nk	55.7	10.4	34.2	100.2	41.2	8.7	50.1
H 36	nk	55.5	10.4	34.0	99.9	41.2	8.7	50.0
H 37	bnss	72.2	3.4	22.9	98.5	59.5	3.2	37.3
H 49	iss	25.7	39.5	35.3	100.5	18.3	31.9	49.8
	po	0.6	59.7	39.6	99.9	0.4	46.2	53.8
H 50	cp	34.3	30.8	35.1	100.2	24.7	25.2	50.1

体および磁硫鉄鉱の固溶体の存在がみとめられ, 黄銅鉱も化学量論的組成から若干鉄に富んだ固溶体をつくる傾向がうかがわれる。ヌクンダム鉱は Sugaki *et al.* (1975) のアイダ鉱のそれと同様で, その分析値も Cu_{3.4}Fe_{0.6}S₄ の組成に一致している。合成実験および EPMA 分析の資料より求めた 2,000 kg/cm² 下の相図は Fig. 4 のようで, 現出する安定鉱物組合せは 500°C のそれと同一であるが, 斑銅鉱, 中間固溶体および磁硫鉄鉱の固溶体は 500°C のそれらに比し多少狭くなっている。そのため中間固溶体の領域内には mooihoeite 組成のみが含まれ, 他の talnahkrite および haycockite 組成点は固溶体よりはなれてその領域外に位置する。しかし, 400°C での中間固溶体が 500°C のそれに比し鉄側に移動するため, もっとも鉄に富むものはキューバ鉱の組成に接近している。なお相図中にみられる一変系鉱物組合せは 500°C と同様次のものである。

銅藍+黄鉄鉱+硫黄

銅藍+ヌクンダム鉱+黄鉄鉱

銅藍+ヌクンダム鉱+斑銅鉱

ヌクンダム鉱+黄銅鉱+黄鉄鉱

ヌクンダム鉱+黄銅鉱+斑銅鉱

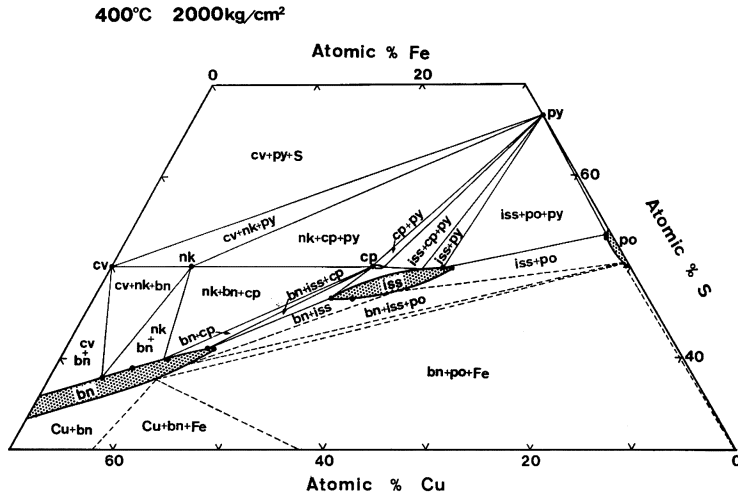


Fig. 4. Phase relations in the central portion of the Cu-Fe-S system at 400°C and 2000 kg/cm² under hydrothermal conditions.

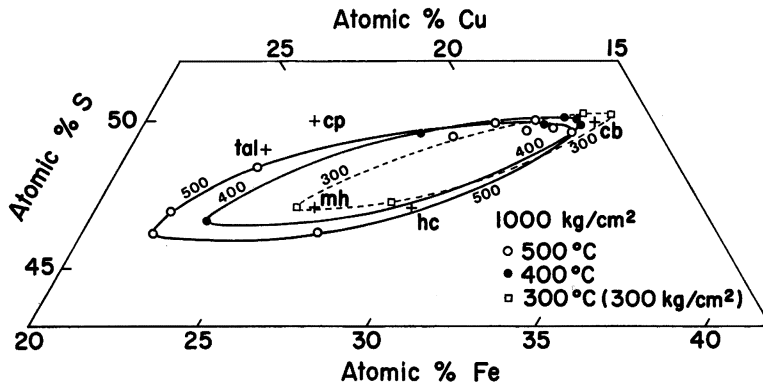


Fig. 5. Solid solution area of intermediate solid solution under hydrothermal conditions at 500°C and 400°C under 1000 kg/cm² and at 300°C under 300 kg/cm². Crosses show the stoichiometric compositions.

- 中間固溶体+黄銅鉱+黄鉄鉱
- 中間固溶体+磁硫鉄鉱+黄鉄鉱
- 斑銅鉱+中間固溶体+黄銅鉱
- (斑銅鉱+中間固溶体+磁硫鉄鉱)
- (金属銅+斑銅鉱+金属鉄)
- (斑銅鉱+磁硫鉄鉱+金属鉄)

上記のように、400°Cでもヌンダム鉱+黄銅鉱組合せが現出し、斑銅鉱+黄鉄鉱組合せは生じない。また中間固溶体-黄鉄鉱結線が安定で、黄銅鉱+磁硫鉄鉱組合せは現われない。

3.3 中間固溶体の温度および圧力依存性

中間固溶体の領域が温度および圧力によって移動する

ことが今回の実験によって判った。400°Cおよび500°C、1,000 kg/cm²の条件下で合成された中間固溶体の範囲がFig. 5に示されている。また同図には Sugaki *et al.* (1975) による 300°C、300 kg/cm²での中間固溶体の範囲が参考までに点線で併記されている。これによれば中間固溶体の範囲は降温につれて面積を縮小しながら、全体として鉄に富む側に移動する。この場合、銅に富む先端の鉄側への移動が顕著であるに比し、鉄に富む端の鉄側への移動は少ない。Fig. 5に示されるように降温による中間固溶体の移動縮小により中間固溶体よりの斑銅鉱および黄銅鉱の離溶現象が考えられる。事実既述したように合成実験終了後冷却途中で、しばしばこの現象が観察

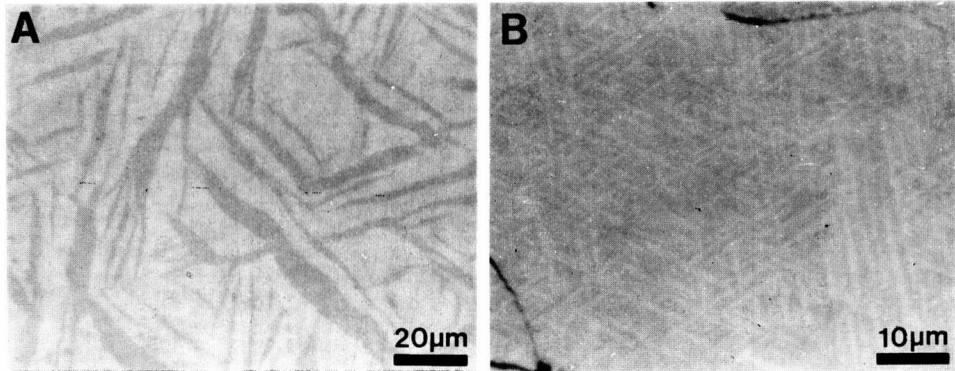


Fig. 6. Photomicrographs of exsolution lamellae appeared by cooling after runs.
 A: Exsolution lamellae of bornite (dark gray) in intermediate solid solution (gray).
 B: Exsolution lamellae of chalcopyrite (light gray) in intermediate solid solution (gray).

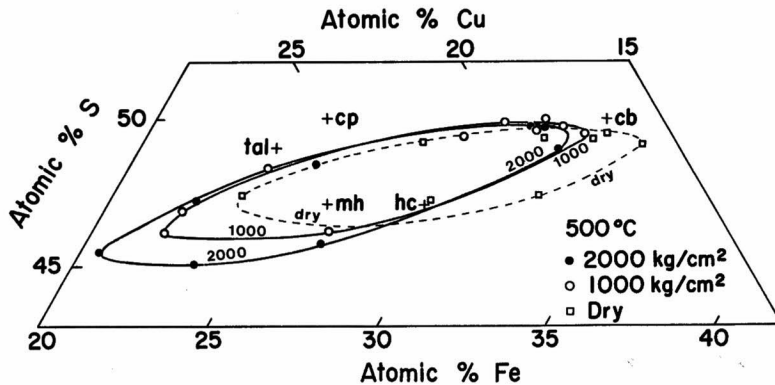


Fig. 7. Solid solution area of intermediate solid solution under hydrothermal condition at 500°C under 1000 and 2000 kg/cm² and dry condition.

された。その離溶組織の一部を示せば Fig. 6 のようである。

また中間固溶体の領域が温度だけでなく圧力によっても移動することが実験の結果明らかになった。500°C の温度で、1,000 kg/cm² および 2,000 kg/cm² の場合の固溶体領域が Fig. 7 に示されている。同図にはまた参考までに、筆者らによって求められた乾式法 500°C の中間固溶体範囲* が併記されている。これによれば、明らかに降圧による固溶体範囲の鉄側への移動が認められる。この場合も銅に富む先端の移動が鉄に富む側の移動より著しい。このように中間固溶体の領域が温度だけでなく圧力依存性を示すことは興味ある現象であり、鉱石中の鉱物共生や組織の解釈上留意すべき事柄である。したがって Fig. 6 に示したような離溶組織は降温のみなら

ず、降圧によっても生ずることが考えられる。また中間固溶体におけるもっとも銅および鉄に富む両端の組成(含鉄量)と温度・圧力関係を示せば Fig. 8 のように、中間固溶体の温度、圧力依存性がよく理解できる。同図にはまた斑銅鉱固溶体のもっとも鉄に富んだ組成の温度・圧力変化が併記されている。

一方、中間固溶体が斑銅鉱、黄銅鉱、黄鉄鉱あるいは磁硫鉄鉱と組合う場合、同一鉱物組合せの中間固溶体組成が温度および圧力によって変化する現象が認められた。たとえば、Fig. 9 で示されるように、一変系組合せである中間固溶体+磁硫鉄鉱+黄鉄鉱の場合、中間固溶体の組成(含鉄量)が降温あるいは降圧によって、ともに鉄に富む側に移動する。しかし、その変化量は鉱物組合せによって異なる。このような温度・圧力依存性はま

* 乾式法の実験であるので圧力はきわめて低い状態にある。

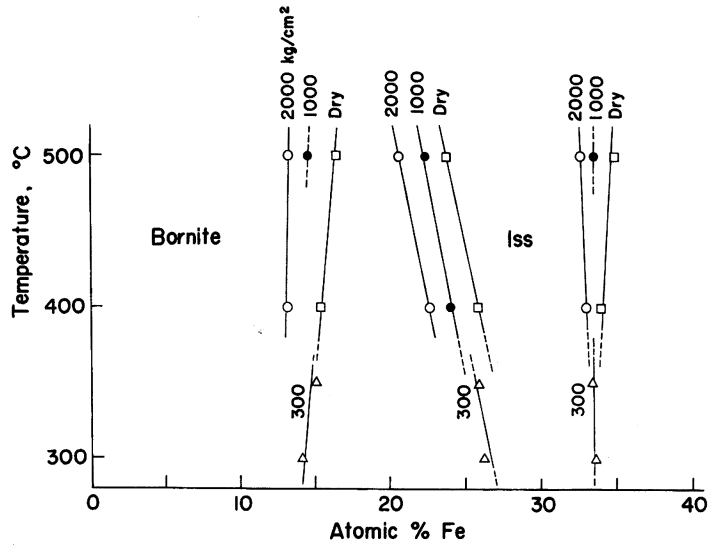


Fig. 8. Composition change of Cu-rich and Fe-rich ends of intermediate solid solution and Fe-rich end of bornite solid solution by temperature and pressure.

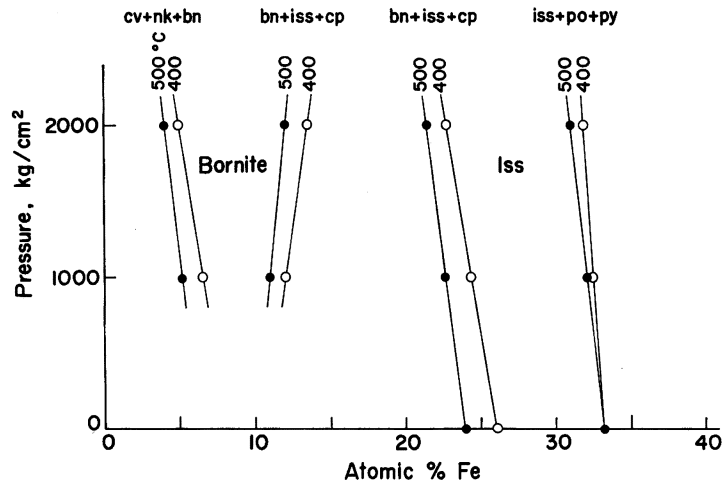


Fig. 9. Compositional changes of intermediate solid solution assembled with pyrrhotite+pyrite and bornite+chalcopyrite and bornite solid solution associated with intermediate associated with intermediate solid solution+chalcopyrite and covellite+nukundamite by pressure and temperature.

た斑銅鉱+銅藍+ヌクンダム鉱および斑銅鉱+中間固溶体+黄銅鉱の一変系組合せの斑銅鉱固溶体についてもみられ、前者の場合の斑銅鉱組成は中間固溶体と同様に降温あるいは降圧によって鉄に富む側に移動するが、後者の組合せの斑銅鉱組成は降温で鉄に富む側に移動*し、降圧では逆に銅に富む側に変化している。このように上

記の一変系組合せの中間固溶体および斑銅鉱固溶体組成の温度および圧力変化が何を意味するかは今のところ明らかでないが、両固溶体の組成が、常温・常圧でそれぞれキューバ鉱および斑銅鉱の化学量論的組成に収斂する過程を示しているのかも知れない。

* 限られた温度範囲 (500°C~400°C) のみの傾向かもしれない。

Table 5. Experimental results on the tie line change from intermediate solid solution-pyrite to chalcopyrite-pyrrhotite under hydrothermal condition.

Run No.	Nutrient materials Composition at.%			Reactants	Press. (kg/cm ²)	Heating period (days)	Synthetic phases
	Cu	Fe	S				
500°C							
H 18	5.00	39.97	55.03	po+iss+py	1000	8	po+iss+py
400°C							
H 16	5.00	39.97	55.03	po+iss+py	1000	10	po+iss+py
H 50	22.22	27.78	50.00	cp+iss+py	1000	6	cp+iss+py
H 45	20.83	33.34	45.83	cp+iss+po	700	4	cp+iss+py
CFSH 2	22.22	27.78	50.00	cp+iss+py	300	18	cp+iss+py
CFSH 5	5.00	40.00	55.00	iss+po+py	300	14	iss+po+py
CFSH 10	17.47	34.82	47.71	iss+po	300	14	iss+po+py
350°C							
H 6	16.69	33.31	50.00	cp+iss+po	2000	7	iss+py
H 5	16.69	33.31	50.00	cp+iss+po	600	14	iss+po+py
H 2	20.60	29.40	50.00	cp+iss+po	300	7	cp+iss+py
330°C							
CFSH 86	16.69	33.31	50.00	cp+iss+po	2000	8	iss+py
CFSH 87	10.00	35.00	55.00	iss+po+py	2000	8	iss+po+py
H 48	5.00	39.97	55.03	iss+po+py	1000	5	iss+po+py
320°C							
CFSH 29	5.00	39.97	55.03	iss+po+py	2000	5	cp+po+iss
CFSH 32	5.00	39.97	55.03	iss+po+py	1000	7	cp+po+iss
300°C							
CFSH 28	5.00	39.97	55.03	iss+po+py	2000	6	cp+po
CFSH 30	5.00	39.97	55.03	iss+po+py	1000	5	cp+po+iss
H 3	14.31	35.69	50.00	cp+iss+po	300	14	cp+iss+po
H 1	20.60	29.40	50.00	cp+iss+po	300	10	cp+iss+po

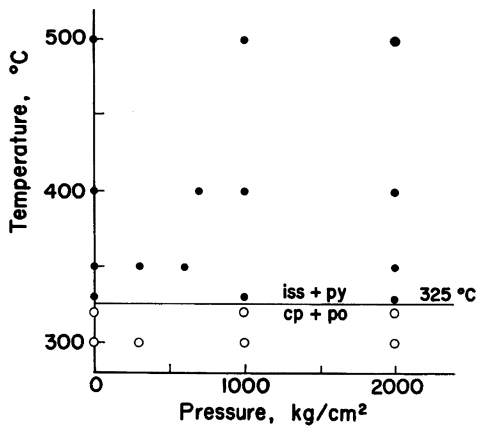


Fig. 10. Results of experiments on tie line change from intermediate solid solution-pyrite to chalcopyrite-pyrrhotite under hydrothermal conditions.

3.4 中間固溶体+黄鉄鉱組合せと黄銅鉱+磁硫鉄鉱組合せの安定領域

500°C および 400°C の温度範囲では 中間固溶体-黄鉄鉱結線が安定に存在するため, 天然の銅鉱石中によくみられる黄銅鉱+磁硫鉄鉱組合せは生じない。一方, Sugaki *et al.* (1975) の実験によれば, 350°C では上記同様中間固溶体-黄鉄鉱結線が安定であるが, 300°C では黄銅鉱-磁硫鉄鉱結線が生じ, 中間固溶体-黄鉄鉱結線を置換している。Yund & Kullerud (1966) はこの両結

線の置換温度を 328°±5°C としている。後者の実験は乾式法であり, 圧力による影響は検討されていない。そこで筆者らは熱水合成法で圧力の影響を考慮しながら, 両結線の置換される温度をさらに検討するため温度 300°, 320°, 330°, 350°, 400° および 500°C, 圧力 300~2,000 kg/cm² の条件下で実験を行った。これらの実験結果は Table 5 および Fig. 10 に示されている。なお Fig. 10 には上記の実験結果のほか筆者らによって乾式法で求められた資料をも併記している。実験結果から明らかのように, 中間固溶体-黄鉄鉱結線と黄銅鉱-磁硫鉄鉱結線との置換温度は 320°C と 330°C の間にあり, その中間の 325°C 付近と考えられる。この温度は, 2,000 kg/cm² 程度の圧力では, ほとんどその影響を被っていない。したがって天然にみられる黄銅鉱+磁硫鉄鉱組合せは 325°C 以下の温度で生じたことになる。

4. まとめ

温度勾配を用いる熱水合成法で, 500°C および 400°C における Cu-Fe-S 系中央部の相関係について研究した。その結果は Tables 1 および 3 のように合成できた鉱物は銅藍, ヌクンダム鉱, 黄鉄鉱, 斑銅鉱, 黄銅鉱, 中間固溶体および磁硫鉄鉱で, これらの合成温度における相関係は Figs. 3 および 4 の相図に示されている。相図中斑銅鉱, 中間固溶体および磁硫鉄鉱の 3 相は明らかに固溶体を形成し, 一方黄銅鉱は化学量論的組成に近いが, それより若干鉄に富む側にわずかに固溶体をつくっている。そのうち中間固溶体は Figs. 5 および 7 のように温度

あるいは圧力によってその範囲を変化し、降温あるいは降圧する場合、固溶体領域はより鉄に富む側に移動する。この現象から降温だけでなく、降圧によっても中間固溶体から斑銅鉱および黄銅鉱を離溶することが考えられ、このことは鉱石組織の釈解上留意すべき事柄である。また一方中間固溶体が斑銅鉱+黄銅鉱あるいは黄鉄鉱+磁硫鉄鉱と一変系組合せをなす場合にも、中間固溶体組成は温度・圧力依存性を示す (Fig. 9)。すなわち両組合せとも中間固溶体は降温あるいは降圧によって、ともに鉄に富む方向にその組成を変化させている。このような現象は斑銅鉱固溶体についても認められ、銅藍+ヌクンダム鉱と一変系組合せの斑銅鉱固溶体は上記中間固溶体同様降温あるいは降圧する場合ともに鉄に富む方向にその組成を移動するが、中間固溶体+黄銅鉱と一変系組合せをする斑銅鉱の組成変化は複雑で、降温 (500°-400°C) では鉄に富む方向へ、また降圧 (2,000 kg/cm²-1,000 kg/cm²) では逆に銅に富む側にその組成を変化させる。これらの動向は固溶体の離溶現象の過程を追う重要な資料となる。黄銅鉱固溶体の範囲がきわめて限られているため、これより離溶できるキューバ鉱 (中間固溶体) あるいは磁硫鉄鉱の量は黄銅鉱固溶体組成が Cu_{0.96}Fe_{1.04}S_{2.00} 程度の場合それぞれ 11.9 wt% (12.4 vol. %) あるいは 3.8 wt% (3.4 vol. %) 程度である。しかし、天然産黄銅鉱中にみられる離溶産物のキューバ鉱あるいは磁硫鉄鉱の量が上記の量以上みられる場合も決してまれではない。この黄銅鉱固溶体領域からはこのような場合の説明ができない。また黄銅鉱固溶体の銅に富む端の組成は化学量論的組成 CuFeS₂ である。したがって降温により、これから斑銅鉱が離溶することはまず考えられないが、天然の黄銅鉱中にはきわめてまれに斑銅鉱の離溶産物を有するものがある。これらの現象をどう説明するかは今後の課題である。

Sugaki *et al.* (1975) による 350°C および 300°C での相図のように、500°C および 400°C でもヌクンダム鉱-黄銅鉱結線が安定に存在し、このため斑銅鉱+黄鉄鉱組合せが現出しない。これは Yund & Kullerud (1966) の実験で求められた斑銅鉱-黄鉄鉱結線の安定性と矛盾する。これまた今後解決しなければならない問題である。筆者らの実験のように熱水条件下で 500°C~300°C でヌクンダム鉱-黄銅鉱結線が安定であるならば、天然産鉱石中にみられる斑銅鉱+黄鉄鉱組合せがいつ生成されるかが問題であるが、300°C 以下の温度でヌクンダム鉱-黄銅鉱結線が斑銅鉱-黄鉄鉱結線に置き換えられる可能性が考えられる。

この系中央部にみられるもう一つの重要な結線変化は高温で安定な中間固溶体-黄鉄鉱結線と低温で安定な黄

銅鉱-磁硫鉄鉱結線の置換反応である。この現象は Yund & Kullerud (1966) による乾式実験および Sugaki *et al.* (1975) による熱水合成法とともに認められており、その置換温度をそれぞれ 328°±5°C および 300°~350°C 間の温度と推定している。今回の実験でも Table 5 および Fig. 10 に示したように、その温度は 320°~330°C 間の 325°C 付近とみられ、前 2 者の結果とよく一致している。この温度は 2,000 kg/cm² 程度の圧力ではほとんど影響されず変化していない。天然の鉱石中によくみられる黄銅鉱+磁硫鉄鉱組合せは上記の実験結果から 325°C 以下で生じたことになる。この場合 2 通りの過程が考えられる。その 1 つは 325°C 以下の温度で鉱液より直接黄銅鉱+磁硫鉄鉱組合せが晶出する場合で、他は高温で中間固溶体+黄鉄鉱 (+黄銅鉱または磁硫鉄鉱) 組合せとして一たん生じたものが、降温の途中 325°C 付近で互いに固相反応を起し黄銅鉱+磁硫鉄鉱 (+黄鉄鉱または中間固溶体) 組合せに変化する場合である。とくに後者の場合は鉱石の研究上従来あまり考慮されていない現象であるが、今後鉱石鉱物の共生およびその組織の成因について、このような見地からさらに検討を加えることが必要であろう。

謝 辞

本研究に要した費用は主として科学研究費 (特定研究: 地球深部の物質科学) によった。ここに明記して謝意を表する。

引用文献

- Barton, P.B. (1973), Solid solutions in the system Cu-Fe-S. Part I, The Cu-S and CuFe-S join. *Econ. Geol.*, **68**, 455-465.
- Bence, A.E. and Albee, A.L. (1968), Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicate and oxides. *Jour. Geol.*, **76**, 382-403.
- Brett, P.R. (1963), The Cu-Fe-S system. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **62**, 1963-1966.
- Budko, I.A. and Kulagov, E.A. (1963), Natural cubic chalcopyrite. *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **152**, 408-410.
- Cabri, L.J. (1967), A new copper-iron sulfide. *Econ. Geol.*, **62**, 910-925.
- Cabri, L.J. (1973), New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ. Geol.*, **68**, 443-454.
- Cabri, L.J. and Hall, S.R. (1971), Phase relations in the chalcopyrite region of the Cu-Fe-S system. (Abstr. prog. GAC-MAC Ann.

- Meet., Sudbury) *Can. Miner.*, **11**, 569.
- Cabri, L.J. and Hall, S.R. (1972), Mooihoekite and haycockite, two new copper-iron sulfides, and their relationship to chalcopyrite and talnahkite. *Amer. Miner.*, **57**, 689-708.
- Cabri, L.J. and Harris, D.C. (1971), New compositional data on talnahkite. *Econ. Geol.*, **66**, 673-675.
- Chernyshev, L.V. and Anfilogov, V.N. (1968), Subsolidus phase relations in the ZnS-FeS-FeS₂ system. *Econ. Geol.*, **63**, 841-844.
- Genkin, A.D., Filimonva, A.A., Shadlum, T.N., Sovoleva, S.V. and Troneva, N.V. (1966), On cubic cubanite and cubic chalcopyrite. *Geol. Rudnykh. Mestorozhdenii*, **8**, 41-45.
- Hall, S.R. and Weiblen, P.W. (1968) Ore minerals of the Duluth Gabbro complex (Abstr.). *Geol. Soc. Amer., Spec. Paper*, **115**, 80-90.
- Merwin, H.E. and Lombard, R.H. (1937), The system Cu-Fe-S. *Econ. Geol.*, **32**, 203-284.
- Mukaiyama, H. and Izawa, E. (1970), Phase relations in the Cu-Fe-S system: The copper deficient part. In *Volcanism and Ore Genesis*, ed. T. Tatsumi, Univ. Tokyo Press, 339-355.
- Rice, C.M., Atkin, D., Bowles, J.F.W. and Criddle, A.J. (1979), Nukundamite a new mineral, and idaite. *Miner. Mag.*, **43**, 193-200.
- Roseboom, E.H. and Kullerud, G. (1958), The solidus in the system Cu-Fe-S between 400°C and 800°C. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **57**, 222-227.
- Schlegel, H. and Schüller, A. (1952), Das Zustandsbild Kupfer-Eisen-Schwefel. *Zeit. Metall.*, **43**, 421-428.
- Scott, S.D. and Barnes, H.L. (1971), Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.*, **66**, 653-669.
- Sugaki, A. (1965), Studies on the join Cu₃FeS₄-CuFeS_{2-x} as geothermometer. *Jour. Japan. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol.*, **53**, 1-18.
- Sugaki, A. and Kitakaze, A. (1972), Chemical composition of synthetic alabandite solid solution and its phase reactions in the system Mn-Fe-S. *Proc. 6th Intern. Conf. X-ray Optics and Microanalysis, Osaka*, 755-761.
- 荻木浅彦・島 敏史・北風 嵐(1974), Electron Probe Microanalyserによる硫化鉱物の定量分析に関する基礎的研究 (V). 山口大学工学部研報, **24**, 225-230.
- Sugaki, A., Shima, H., Kitakaze, A. and Harada, H. (1975), Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350°C and 300°C. *Econ. Geol.*, **70**, 806-823.
- 荻木浅彦・島 敏史・北風 嵐(1976), Bence and Albee 法の硫化鉱物への適用 —とくに Cu-Fe-Pb-Bi-S 系について—. 鉱物雑, **12**, 特別号, 85-92.
- Sugaki, A., Shima, H. and Kitakaze, A. (1976), Hydrothermal synthesis of sulfide minerals with complex compositions. *Sci. Rept. Tohoku Univ., Ser. 3*, **13**, 115-129.
- Sugaki, A., Shima, H., Kitakaze, A. and Mizota, T. (1981), Hydrothermal synthesis of nukundamite and its crystal structure. *Amer. Miner.*, **66**, 398-402.
- Yund, R.A. and Kullerud, G. (1966), Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *Jour. Petrol.*, **7**, 454-488.