

# Cu-Fe-S 系鑛物群に就いて (補遺)

## 我國に於ける Digenite 及び Orange Bornite の新産出

竹内常彦\* 南部松夫\*\*

On the Mineral Group of Cu-Fe-S Series. (Supplement) A New Occurrence of Digenite and Orange Bornite in Japan. By Tsunehiko TAKEUCHI and Matsuo NAMBU.

In the previous number of the Bulletin, a brief note was given on the minerals of Cu-Fe-S series. After that, in the "Black Ore" of Kamikita mine, Aomori Prefecture, digenite and orange bornite are found associated with chalcopyrite, bornite, chalcocite, enargite, luzonite, tetrahedrite, sphalerite, galena and pyrite. All minerals are primary hypogene ones and very interesting paragenesis were observed under microscope. Above two minerals and primary chalcocite are new occurrence in Japan. Details will be published in the Journal of the Geological Society of Japan. (Received June 22, 1951)

### 1. 緒 言

本誌前號に於て筆者の一人<sup>1)</sup>は Cu-Fe-S 系鑛物に就いての概括的な記述<sup>2)</sup>を試み、その際本邦に於ける本系所屬鑛物の研究ではじめにやらなければならないことは未記載に屬する digenite, valleriite, orange bornite 等の發見と、これ等の平衡關係を求めることにあることを指摘して置いた。

その後筆者等は一昨年來研究中の青森縣上北鑛山の上之澤第1鑛床より産する黒鑛中より digenite, orange bornite の兩鑛物を見出し、一部は本年の地質學會<sup>3)</sup>で發表し地質學雜誌に投稿中である。よつてこゝでは digenite, orange bornite 兩鑛物についての諸外國に於ける研究經過を紹介し、併せて上北鑛山産の兩者の産狀の概略を述べて、さきの寄書を補遺したいと思ふ。

### 2. Cu<sub>2</sub>S-CuS 系鑛物

本系は 1940 年前後に於ける Buerger<sup>4)</sup>の研究によつて一應解決せられた。當時まで本系鑛物として記載されたものを舉げると chalcocite (Cu<sub>2</sub>S), digenite (Cu<sub>5</sub>S<sub>3</sub>), carmenite (Cu<sub>3</sub>S<sub>2</sub>), covellite (CuS) 等がある。今 digenite に關連して之等鑛物研究の跡を辿つてみよう。Covellite は Oftedal<sup>5)</sup>等數名が 1930 年前後に X 線研究の再吟味を行ひ、その結晶構造をほぼ明かにした。Chalcocite は古くから同質二像鑛物として知られ、100°C 前後 (轉移溫度は諸家により區々であつた) を境とし低温では斜方晶系に屬し、高温では等軸晶系に屬するとされてゐた。この見解はその後の冷却曲線や密度、電氣抵抗、電氣傳導度等の正確な測定結果からも支持されてゐた。他方反射顯微鏡下では僅かに異方性を示すものと、等方性を示すものがあり、色彩も白色種と青色種が存在することから、isometric chalcocite, white chalcocite, blue chalcocite, α-chalcocite 等の名稱で 2 種の chalcocite を區別してゐたことは周知の通りである。

其後所謂 isometric chalcocite の X 線研究が、Earth, Ramodell<sup>6)</sup>等により行はれ anti-

選鑛製鍊研究所報告 第 109 號

\* 東北大學教授 選鑛製鍊研究所勤務 理學博士

\*\* 東北大學講師 選鑛製鍊研究所勤務 理學士

1) 南部松夫: 選研彙, 6 (1950), 186.

2) 前報記載の cubanite の産地に宮崎縣岩戸鑛山を追加する。  
原田準平: 地質, 51 (1944), 33.

Harada, J.: Journ. Facul. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV, 7 (1951), No. 3, 217.

3) 竹内常彦, 南部松夫: 日本地質學會第 58 年總會講演 (1951).

4) Buerger, N. W.: Econ. Geol. 36 (1941), 19.

5) Oftedal, I.: Zeits. Krist. 83 (1932), 9.

6) Ramodell, L. C.: Am. Min. 13 (1928), 115.

fluorite 型に屬することが明かにされ, 他方斜方晶系種は Alser 等の研究がある. 1935 年前後に至つて Rahlfs, Kurtz 等は X 線による再検討を行ひ, chalcocite の結晶構造に關する従來の見解に對して疑問を投じたが, 尙最後のな解決を見るに至らなかつた.

Covellite が chalcocite 中に lattice 又は lamellar texture を示して存在する事も早くより注目せられてゐた<sup>7)</sup>. この種の共生體は geological thermometer として鑛床學上重要であることから, 主として Bateman<sup>8)</sup> 等によつて加熱實驗が行はれ, 70~75°C の間で covellite が chalcocite と covellite との固溶體から unmixing することが明かにせられた.

Digenite, carmenite は共に 19 世紀中葉に記載されたが, carmenite と云はれた試料中に covellite が混入することを Dana が指摘して以來, 兩鑛物は chalcocite と covellite との mixture と見做される様になり, Dana 6 版<sup>9)</sup>, Schneiderhöhn-Ramdohr<sup>10)</sup>, Short<sup>11)</sup> の著書では何れもこれ等の獨立鑛物としての存在を認めてゐない.

以上要するに Buerger の本系に關する論文が提出された 1941 年迄は,  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{CuS}$  系鑛物は端成分である chalcocite, covellite の 2 種のみが承認され  $\text{Cu}_2\text{S}$  は斜方種と等軸種 (疑問を抱かれつゝあつたが) の同質二像鑛物であるとするのが定説であつた.

さて Buerger<sup>5)</sup> は 1939 年より 1941 年に亘つて本系を研究した. 即ち特殊な高温 X 線カメラを設計し, 常温より 250°C 間で約 200 枚の X 線寫眞を撮影し, その結果から平衡状態圖を作製した. 彼の研究によつて chalcocite は 105°C 以下では斜方晶系の super structure を示し, 同温度以上では六方晶系の basic structure として存在することを明かにして, 従來の等軸晶系に屬する chalcocite の存在を否定し, 更に  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$  間に  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  なる新化合物を確認した. この化合物はさきに記載された digenite ( $\text{Cu}_5\text{S}_3$ ) に該當することも判明した. Buerger により再定義された digenite ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ) は等軸晶系に屬し, 反射顯微鏡下で青色を示すことから, isometric chalcocite, blue chalcocite,  $\alpha$ -chalcocite と云はれてゐたものが, 實は digenite に外ならないことも明かとなつた. 従つて  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{CuS}$  系は 3 成分 (chalcocite, digenite, covellite), 4 相 (high chalcocite, low chalcocite, digenite, covellite) よりなる. この結果は本系鑛物の産狀を理解させるに役立ち, 且 chalcocite の熱的性質をも無理なく説明することが出来る様にしたのである.

### 3. Digenite

Digenite<sup>12)</sup> は chalcocite, bornite, chalcopyrite 等の  $\text{Cu-Fe-S}$  系鑛物と共存し, 屢々 covellite, chalcocite, bornite と結晶學的共生を示し, 例へば Alaska の Kennecott に於ける如く unmixing の組織を示す場合は地質學的寒暖計として重要である. 普通は塊狀をなして産するが, 純粹な形又は結晶としては殆んど存在せず, 大部分のものは反射顯微鏡下で辛うじてその存在を知り得る程度である.

肉眼的に青色乃至黑色を示し, 硬度は 2.5~3, 比重は略 5.5~5.7 を示し化學成分により一定しない. 脆く, 介殼狀斷口を示し, 人工 digenite には  $\{111\}$  の劈開が見られる. 本鑛は状態圖より明瞭なる如く 78°C 以下では  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  なる成分を有するが, それ以上の温度では  $\text{CuS}$  及び  $\text{Cu}_2\text{S}$  と固溶體を形成するので成分は一般には  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  で表され, 従來知られてゐるものは  $x=0.12\sim0.45(?)$  の範圍のものとされてゐる. 既述の如く等軸晶系 (恐らくは anti-fluorite structure) に屬し,  $a_0$  は  $5.56\pm 0.01\text{\AA}$  であり, 結晶形は  $d\{110\}$ ,  $o\{111\}$  が知られてゐる.

7) Bateman, A. M. : Econ. Geol. 24 (1929), 424.

8) Bateman, A. M. and S. G. Lasky : Econ. Geol. 27 (1932), 52.

9) Dana's System of Mineralogy, 6 版 (1892).

10) Schneiderhöhn, H. and P. Ramdohr : Lehrbuch der Erzmikroskopie, Ed II (1931).

11) Short, M. N. : Microscopic determination of the ore minerals, 2 版 (1941).

12) Dana's System of mineralogy, 7 版 (1944). 櫻井欽一氏の御厚意による.

#### 4. Cu-Fe-S 系鑛物

Cu-Fe-S 系の研究は断片的なものは 2, 3 あるが、纏つたものとしては、Merwin, Lombard が 1937 年に発表したものを挙げ得るに過ぎない。即ち 455 mmHg の一定硫黄壓下に、人工的に製造した  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  を種々の割合に混じて加熱し、本系の平衡状態図を作製した。この状態図は當時としては劃期的な勞作であつて、内容はよく知られてゐると思はれるので多くは觸れない。

本系の 9 つの化合物中には digenite, valleriite の兩鑛物は含まれてゐない。digenite は前述の如く本論文發表後の確立種であるので、當時としては己むを得ないことであつた。他方新化合物としては  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$  及び  $\text{Cu}_3\text{FeS}_6$  を認めてゐる。前者は Murdoch の bornite group に屬する可能性を彼等自身が指摘してゐる。このことについては項を改めて述べる。

新化合物  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$  は反射顯微鏡下では色は chalcopyrite よりやゝ暗く、且多少橙色を帯び硬度は略等しい。恐らく rhombohedral に屬すであらうと考へられてゐる。成分的には valleriite ( $\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7$  又は  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$ ) に近いが兩者の關係は未だ充分には吟味されてゐない。尙本系に屬する鑛物として他に數種記載されてゐるが、今後の問題として再検討して見る必要がある。

今後更に本系鑛物の研究を發展させる爲には天然産のものに就て、より正確な記載を行ふと共に、各硫黄壓下の状態図を作製して各鑛物間の平衡關係を求めねばならぬ。この場合 (1) 微妙な硫黄壓の調整、(2) 高壓に於ける加熱平衡體の成分の決定が先づ問題となる。特に (2) に就ては筆者等の經驗によれば、Cu-Fe-S 系の急冷體は、珪酸鹽と同じ方法では高温時の相平衡を表はさないとされる節もあるので、高温 X 線カメラによる検査法が考へられるにしても、技術的に相當の困難が伴ふものと考へなければならぬ。

#### 5. Orange bornite

最近の文献<sup>13)</sup>によると  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$  は Murdoch の orange bornite に該當することが述べられてゐる。原報文に接することが出来ず短い抄録であるので詳細を知り得ないのは遺憾であるが、もしこれが事實とすれば本系鑛物の研究にとつて最近の一收獲たるを失はない。

Merwin, Lombard による  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$  の性質は色は “bronze or bright yellow to grayish orange”, 硬さは soft, 解離壓は covellite よりやゝ高く、455 mmHg の硫黄壓下では 472~484°C 間で安定で、その固溶體は略 550°C で硫黄と反應して pyrite と covellite とに分解する。他方 chalcocite の固溶體 (bornite を包む) は 472°C で硫黄と反應して  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$  と covellite とに解離する。

Murdoch の著書<sup>14)</sup>には bornite 中に微小體として點在し、微粒且微量である爲に定量的な取扱ひが出来ない未確定鑛物として orange bornite, purple brown bornite, unknown mineral (pale coffee brown) の 3 種を記載してゐる。Orange bornite は bornite 中に small bit をなして居り、色は “orange yellow to bright yellow brown” で、他の bornite group よりは  $\text{HNO}_3$ (1:1) で腐蝕されない點で區別される。

上記により明瞭なる如く  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$  と orange bornite は多くの點で類似性を示してゐる。Grigorév の同定の根據は知る由もないが、從來分つてゐる  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$  と orange bornite の個々の性質及び Merwin, Lombard の推定等に徴しても、orange bornite が  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$  或は之に近い成分を有してゐることは極めてありさうなことと思はれる。

#### 6. 上北鑛山産 digenite, orange bornite<sup>15)</sup>

上北鑛山は青森縣上北郡天間林村に位置し、現在日本鑛業株式會社の所有に屬する。本鑛山は昭和 16 年末に奥之澤鑛床の高品位銅鑛體が発見されて以來一躍本邦有數の銅山となり、西の河山

13) Grigorév, D. P.: C. A. 44 (1950), 6356.

14) Murdoch, J.: Microscopical determination of the opaque minerals (1916), 64

15) 上北鑛山産の digenite, orange bornite の産狀及性質に就ては他紙に投稿中であるのでこゝでは多く觸れない。

鑛山と共に近年に勃興した銅, 硫化鐵鑛鑛山の双壁をなしてゐる。

鑛床は黃鑛又は黑鑛式の交代鑛床で, 北方より立石, 本坑, 上之澤第1, 第2, 奥之澤の5鑛床に分れ, 現在は奥之澤の銅鑛及び硫化鐵鑛と立石の硫化鐵鑛が採掘せられ, 本坑は採掘を略々完了し, 上之澤は近く開發が始められる。

従來<sup>16, 17, 18)</sup>本鑛山の鑛石鑛物としては, pyrite, chalcocite, covellite, chalcopyrite, bornite, sphalerite, galena, tetrahedrite, enargite, limonite 等が知られてゐる。

筆者等は開發途上にある上之澤第1鑛床の鑛石中より以上の外 luzonite, primary chalcocite, digenite, orange bornite を見出した。上之澤第1鑛床は雁行する2個の魚體狀をなし, 主として緻密な黃鐵鑛塊よりなるが, 一部には前記の鑛物が密集する黑鑛が存在するものである。

Digenite, orange bornite は共に徑 0.01~0.001 mm の範囲内にあるのが最も多く, 主として bornite 中に粒狀や多少不規則な形で含まれてゐる。

Digenite は反射顯微鏡下に青色を示し, 等方性であり, chalcocite, covellite とは色並に光學性より區別することが出来る。orange bornite は黃褐色で顯著な異方性を示し, bornite, chalcopyrite, cubanite と混同することはない。唯これ等は微粒であり且微量しか存在せぬので, 夫々を分離して定量分析を行ふことは出来ないで, 鑛石全體の化學分析を行ひ, 反射顯微鏡觀察, 微量定性分析, 加熱實驗等を綜合して同定したものである。

上之澤第1鑛床産黑鑛は digenite, orange bornite, luzonite, primary chalcocite 等を含む鑛石鑛物の多様性とこれ等諸鑛物間の共生關係の錯雜性については特に注目すべきものである。

筆者等の2鑛物の發見により, 一般に存在を認められてゐる Cu-Fe-S 系鑛物で本邦未發見のものは valleriite 一つを残すこととなつた。

### 7. 加熱 chalcopyrite と digenite, orange bornite

さきに筆者等が chalcopyrite の Kernel 焙燒<sup>19)</sup>を行つた際に, Kernel の中央部に covellite の生成を認めた。この covellite は Kernel 中に存在した3元系化合物(chalcopyrite, bornite, chalcocite の固溶體等)の分解による sulphur が crust に逸出をはばまれ, 溫度の低下に従つて Kernel 中の chalcocite と化合して covellite を生じたものと解した。この場合色彩は青色を呈し, covellite の藍青色, chalcocite の青灰色と區別出来るものが見られる。恐らくは  $Cu_2S + S = 2CuS$  の中間體として digenite が出現したものと解される。

又 chalcopyrite を中性氣圈中<sup>20)</sup>で加熱した場合略 400~550°C で褐色~褐黄色の bornite が見られ, 後赤紫色種の bornite に漸移することを述べた。この褐色種より赤紫色種への變化は sulphur の逸出による orange bornite より bornite への移行とすることによつて都合よく説明することが出来る。

これ等の點については現在再検討を行つてゐるので遠からず明瞭にされるであらう。

16) 渡邊萬次郎: 岩鑛, 30 (1943), 226.

17) 太田 勇: 地質, 55 (1949), 143.

18) 塚本義郎: 日鑛, 65 (1949), 159.

19) 竹内常彦, 南部松夫: 選研彙, 4 (1948), No. 1, 74.

20) 竹内常彦, 南部松夫: 選研彙, 6 (1950), No. 1, 48.