

氏名・(本籍)	おお　つき　とう　よう 大　槻　東　洋
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	理博第　　7 8 6　　号
学位授与年月日	昭 和 57 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 地学専攻
学位論文題目	The study on phase equilibrium in the system Cu-Fe-Sn-S —Phase relations especially at 400°C and 500°C— (Cu-Fe-Sn-S 系の相平衡に関する研究, とくに400°Cおよび500°Cの相関係)
論文審査委員	(主査) 教 授 菖 木 浅 彦　　教 授 砂 川 一 郎 教 授 青 木 謙 一 郎 助 教 授 上 野 宏 共

論 文 目 次

1. Introduction
2. Previous studies on the system Cu-Fe-Sn-S
3. Experimental procedures and analysis of experimental products
4. Phase equilibria in the system Cu-Fe-Sn-S
5. "Exsolution chalcopyrite" in stannite
6. Summary

論文内容要旨

Cu-Fe-Sn-S系に属する四成分鉱物には、黄錫鉱($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)、褐錫鉱($\text{Cu}_3\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{S}_{12}$)、モースン鉱($\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$)それに rhodostannite($\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$)が在る。これらの鉱物を含めた上記四成分系の相関係を鉱床学的に重要な組成領域について研究した。そして特に400°Cおよび500°Cの各鉱物相および三つの新合成相の組成範囲を明らかにするとともに、各温度での相図をまとめた。

第1章

本章は緒論である。まず黄錫鉱、褐錫鉱、モースン鉱の天然における産状について述べ、次に従来のCu-Fe-Sn-S系に関する実験的研究の問題点を指摘して、本研究の目的および意義について述べた。

第2章

Cu-Fe-Sn-S系を構成するCu-Fe-S系、Cu-Sn-S系、Fe-Sn-S系およびCu-Fe-Sn-S四成分系に関する従来の鉱物学的研究と相平衡に関する研究がまとめてある。

第3章

実験方法と実験によって得られた合成物の分析方法について述べた。本研究では、大半の実験を乾式法で行い、350°Cおよび400°Cの実験の一部でフラックス法を用いた。実験に用いた出発物質は99.9~99.999%の純度をもつ銅、鉄、錫、硫黄、もしくはこれから乾式合成法により合成した Cu_2S 、 CuS 、 FeS および SnS である。実験生成物は、反射顕微鏡、X線ギニエ・カメラによって同定し、各相の組成はElectron Probe Microanalyzerにより分析した。

第4章

Cu-Fe-Sn-S系の相平衡実験の結果と、それに基づいて描いた相図をもとに、相関係の解明を行った。以下にその概要を述べる。

4-1 黄錫鉱— Cu_4FeS_4 擬二成分系

黄錫鉱、褐錫鉱およびモースン鉱の理想組成が並ぶ標記結合線上の相関係を研究した結果、次の諸点が明らかになった。

黄錫鉱は天然の正方晶系の他に、4つのポリモルフをもつ。ひとつは、565°C以下で安定な立方晶系の黄錫鉱で、天然の黄錫鉱のC軸長にほぼ等しい $a = 10.838 \text{ \AA}$ の単位胞をもつ。565°C以上で、この相は $a = 5.454$ 、 $c = 10.735 \text{ \AA}$ の単位胞をもつ高温で安定な正方晶系の黄錫鉱に転移する。高温型・正方晶系の黄錫鉱は、565°~710°Cの温度範囲で安定であり、710°C以上では天然

の黄錫鉱の a 軸長にほぼ等しい単位胞をもつ高温型立方晶系の黄錫鉱に転移し、後者は約855°Cで溶融する。更に、高温型立方晶系の黄錫鉱を急冷することにより、正方晶系の相が生じる。この相は710°C以下で焼なます事によって、高温型正方晶系の黄錫鉱に転移することから、準安定相と考えられる。

褐錫鉱の安定温度は、従来830°Cとされていた。しかし、示差熱分析および加熱実験によって、この鉱物相は、約410°C以下でのみ安定であり、それ以上では本研究で発見された新合成相・X相と斑銅鉱固溶体に分解することが明らかになった。

一方、モースン鉱は385°C以下で安定で、これ以上では褐錫鉱、斑銅鉱および黄銅鉱に分解することが再確認された。

また、共生関係において黄錫鉱—褐錫鉱共生は約390°C以下、また褐錫鉱—モースン鉱共生は385°C以下でのみ安定である。

4-2 Cu—Fe—Sn—S系の500°Cにおける相平衡

500°Cの相関係を明らかにするために、まずCuS—FeS—SnS系について実験を行った。その結果から得られた相図を図1に示す。

黄錫鉱は、鉄に関し、約11~14at.% (以下, at.%)、錫に関し約11.5~13at.%の組成範囲をもつが、硫黄含有量はほぼ50at.%で一定である。共生する相は、herzenbergite、磁硫鉄鉱、中間固溶体 (以下 iss)、黄鉄鉱、X相、それに約6 at.%の鉄を固溶して四成分領域に張り出したCu₂SnS₃固溶体で、黄銅鉱とは共生しない。硫黄フュガシティー (f_{S_2})の低い条件下では、斑銅鉱とも共生する。

黄錫鉱および iss と共生するX相の硫黄含有量はほぼ50at.%であるが、後に述べるY相、Z相それに斑銅鉱と共生する銅に富む領域では、硫黄含有量は48at.%まで減少する。X相の組成範囲は、金属に関して更に広く、鉄に関し約5~15at.%、銅に関し27~34at.%である。X相の真の対称は正方晶系であるが、硫黄に富む組成では $2a = c \approx 10.771 \text{ \AA}$ の擬立方晶系を示す。この相は約855°Cで溶融するまで安定である。

Iss は鉄に富む組成領域で最大1.7at.%の錫を固溶し、特に鉄含有量が約24at.%以下の領域では、その硫黄含有量はほぼ50at.%まで増加する。Iss の錫固溶量は銅含有量に比例して増加し、X相および斑銅鉱と共生し、銅：34~36at.%、硫黄：約46at.%を含む iss は5 at.%もの錫を固溶する。 f_{S_2} の低い領域では、iss は herzenbergite と共生する。

一方黄銅鉱は1 at.%の錫しか固溶せず、共生する相も、X相、iss、斑銅鉱それに黄鉄鉱と限られている。

CuS—FeS—SnS系の最も銅に富む領域には、本研究で発見された二つの合成相・Y相およびZ相が存在する。Y相は三方晶系に属し、 $a = 3.7898$, $c = 43.050 \text{ \AA}$, $Z = 3$ (Cu_{4.1}Fe_{0.53}Sn_{0.37}S₃)の単位胞をもつ。空間群はP3m1あるいはP31mが考えられる。この相は、銅に関し41~41.5at.%、錫に関し3.2~3.6at.%の小さな組成領域をもち、nukundamite、斑銅鉱、銅藍、

黄鉄鉱，X相，Z相それに硫黄液相と共生する。一方Z相は銅に関し，40～41.5at. %，錫に関し，5.5～5.9at. %の組成範囲をもつ。共生する相は，銅藍， Cu_2SnS_3 固溶体，W-phase，斑銅鉱，X相，Y相および硫黄液相である。Y相およびZ相はそれぞれ525°Cと528°CでX相，斑銅鉱固溶体および硫黄液相に分解溶融する。

斑銅鉱の錫固溶量は最高でも0.6at. %程度に過ぎない。この相は fs_2 の低い領域では，黄錫鉱の他に， Cu_2SnS_3 固溶体および herzenbergite と共生する。

Cu—Fe—Sn—S系の錫および硫黄に富む領域には，rhodostanniteがある。そこで次にこの鉱物を含む相関係について実験を行った。

Rhodostanniteは正方晶系に属し， $a = 7.309$ ， $c = 10.339 \text{ \AA}$ の単位胞をもつ。この相は約715°Cで急冷されない高温型に転移し，約850°Cで溶融する。500°Cでは鉄に関し，7.3～9.2at. %，錫に関し，20.7～21.6at. %の組成範囲をもつが，硫黄含有量の理想組成からのずれは僅かである。黄錫鉱， Cu_2SnS_3 固溶体は他に，Sn—S系の herzenbergite，ottemannite，berndtite，Fe—S系の黄鉄鉱，磁硫鉄鉱，それに硫黄液相の全てと共生するが，Cu—Fe—S系鉱物とは共生しない。

以上をまとめたCu—Fe—Sn—S系の500°Cの相図を図2に示した。

4-3 Cu—Fe—Sn—S系の400°Cにおける相平衡

CuS—FeS—SnS 系の400°Cの相図を図3に示した。500°Cの相関係と異なる点は次の3点である。(1)黄錫鉱—黄銅鉱共生が安定に存在する。(2)Issを含む組合せが鉄に富む組成領域に限られ，銅に富む領域には，X相+黄銅鉱+斑銅鉱+黄鉄鉱の組合せが生じている。(3)銅藍— Cu_2SnS_3 固溶体の共生が安定となり，W-phase—斑銅鉱共生が消滅している。これらのうち，最も重要な，黄錫鉱—iss共生から，黄錫鉱—黄銅鉱共生への変化は，約470°Cで生じることが明らかにされた。

黄錫鉱の組成について見ると，黄銅鉱，磁硫鉄鉱，herzenbergite，それに Cu_2SnS_3 固溶体などと共生する場合，硫黄含有量はほぼ50at. %で，鉄に関して11～14at. %，錫に関して12～13.5at. %の組成範囲をもつ。この様な黄錫鉱と共生する黄銅鉱の錫固溶量は約0.5at. %である。

CuS—FeS—SnS 系より硫黄の少ない領域では，黄錫鉱は斑銅鉱および広い組成範囲のissと共生する。この時の黄錫鉱は，硫黄含有量が50at. %より僅かに少なく，黄銅鉱および黄鉄鉱と共生する場合よりも錫含有量に関して約1 at. %，Cu—Fe—S面方向に広い組成範囲をもつ。また，この様な硫黄に乏しい領域では，issは鉄に富む組成領域で約1.5at. %，銅に富む領域(約29at. %以上)では3 at. %以上の錫を固溶する。一方，斑銅鉱固溶体の錫固溶量は限られており，最高でも約0.3at. %に過ぎない。

X相は400°Cでも，硫黄48～50at. %の領域で，鉄に関して約3.3～11.5at. %，銅に関して27.5～34.5at. %の広い固溶体範囲をもつ。

410°C以下で安定となる褐錫鉱は，400°CではX相，斑銅鉱，黄銅鉱などと共生するが，黄錫

鉱および黄鉄鉱との共生は安定ではない。

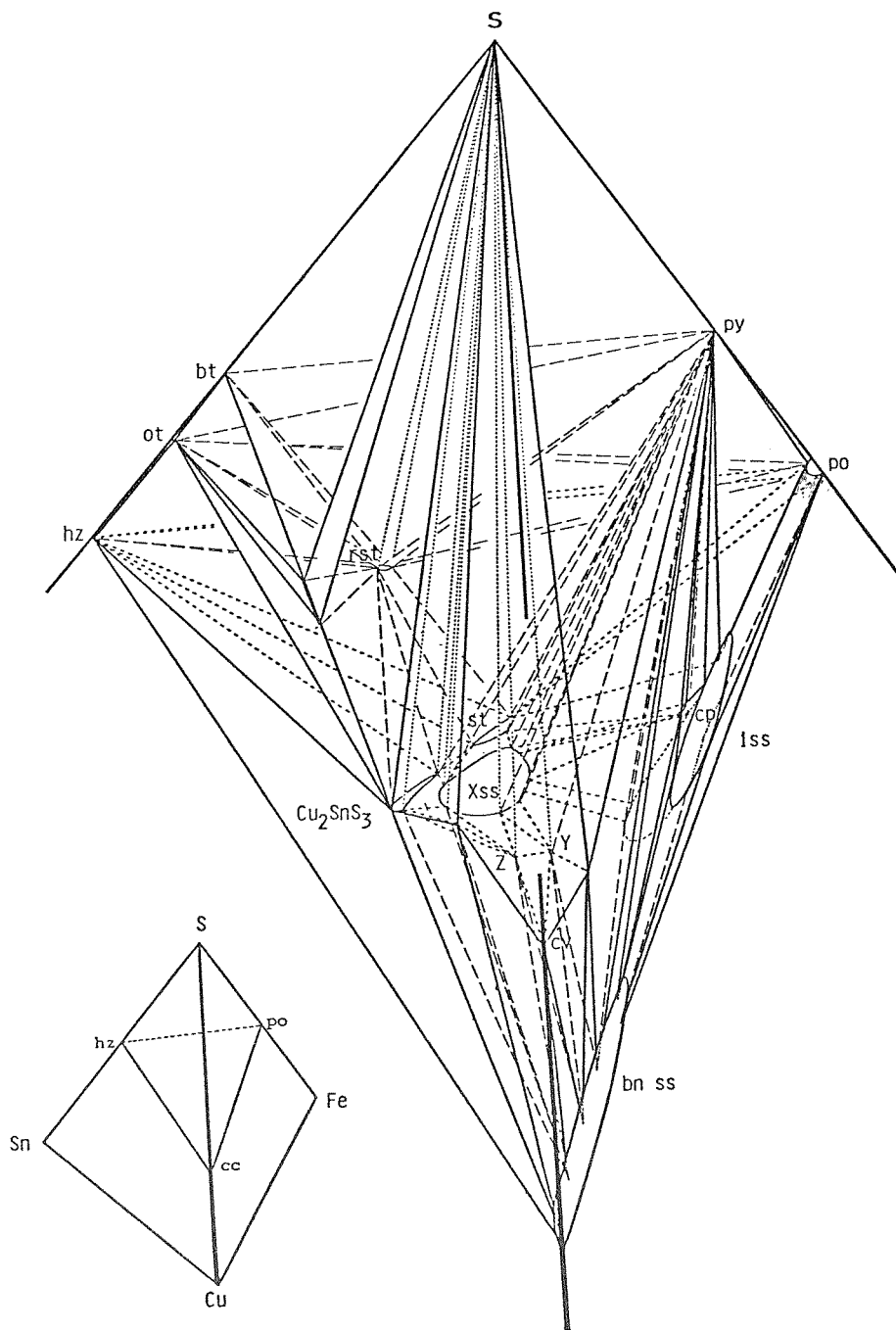
Rhodostannite を含む錫および硫黄に富む領域の相関係は500°Cと同じである。但し, rhodostannite の固溶体範囲は500°Cの場合より狭くなり, 理想組成から $\text{Cu}_{1.93}\text{Fe}_{1.21}\text{Sn}_{2.96}\text{S}_8$ 組成までの範囲となる。

図4に400°CのCu—Fe—Sn—S系の相図を示した。

第5章

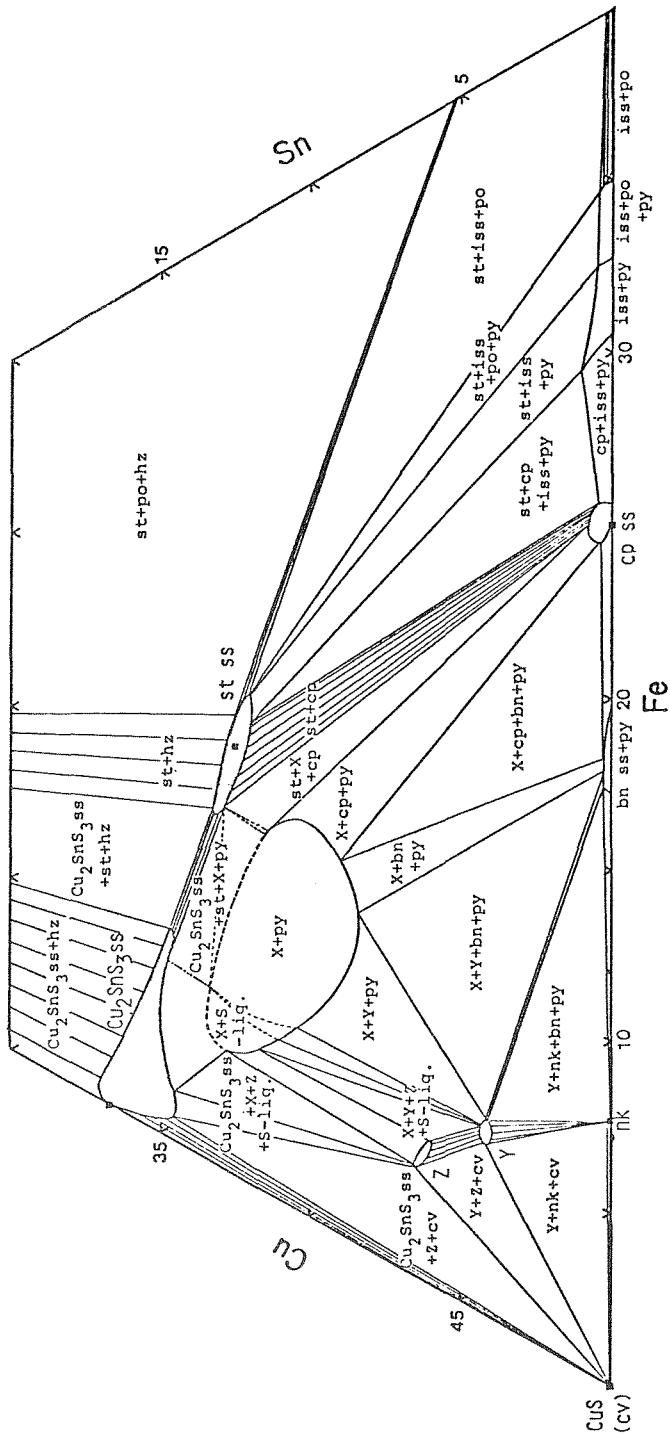
天然の黄錫鉱中には,しばしば葉片状もしくは紡錘状の黄銅鉱が見られ,これらは離溶によって生じたとされて来た。400°Cにおける実験結果によれば,黄銅鉱と共生する黄錫鉱の黄銅鉱成分固溶量は約7.7mole %である。この事から天然の黄錫鉱中に見られる,約7.7mole %までの黄銅鉱は,単純な離溶現象で説明することが可能である。しかし,これ以上の量の黄銅鉱を離溶現象で説明するには,初期条件として,400°C以上の温度を考える必要があり,硫化鉱物を伴う錫鉱床では現実的でない。

400°Cにおいて,硫黄に乏しい iss および斑銅鉱と共生する黄錫鉱は,硫黄含有量が50at.%より僅かに少ないが,これを無視すると約20mole %の黄銅鉱成分を固溶している。 fs_2 が低い条件下で,このような組成をもつ黄錫鉱が晶出し,その後温度の低下と,相対的な fs_2 の上昇が生じた場合,最終的に約20mole %の黄銅鉱が黄錫鉱中に生じると考えられる。単純な離溶現象では説明できない黄錫鉱中の黄銅鉱の量は,このような過程を考えることによって説明し得る。

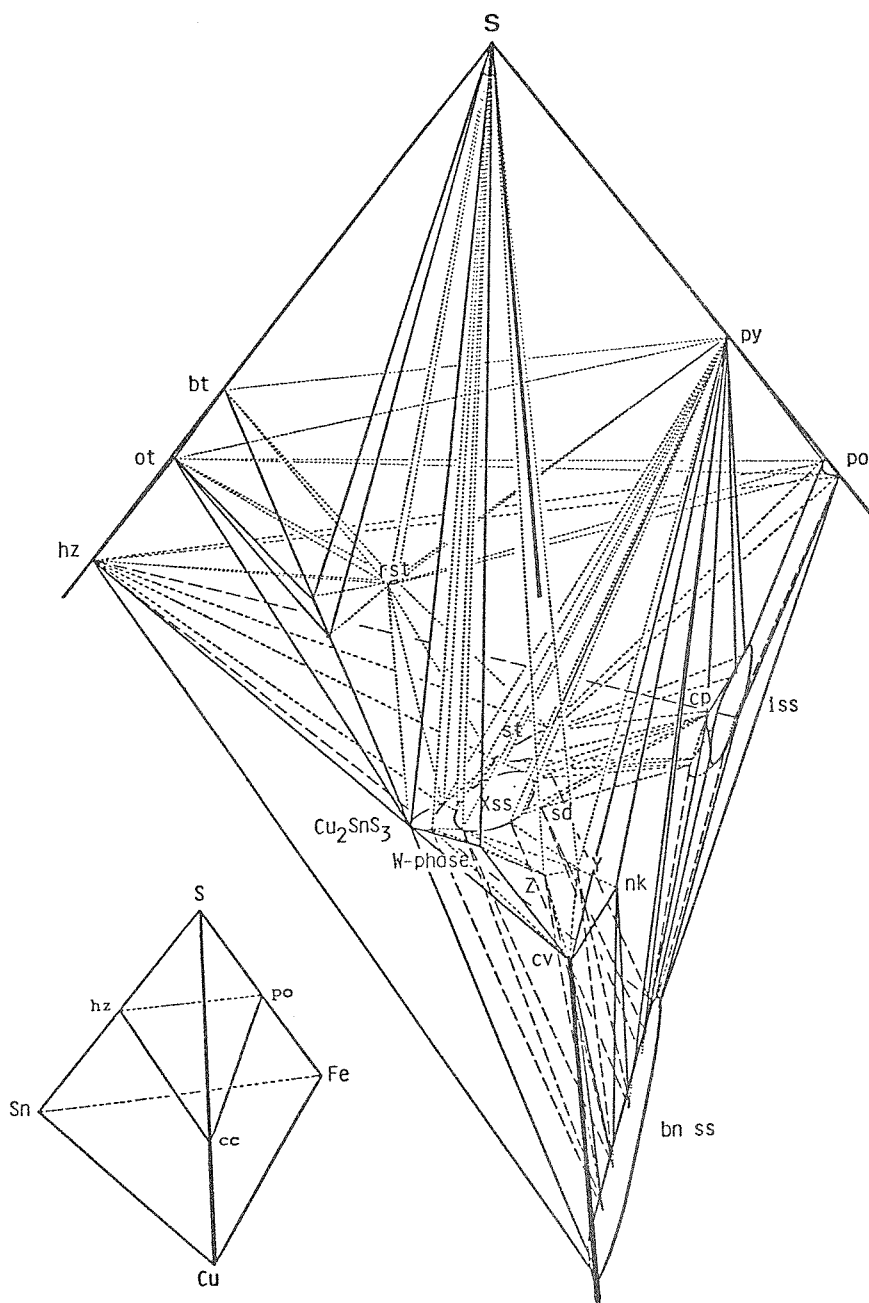


☒ 2

ATOMIC % 400 °C



3



☒ 4

論文審査の結果の要旨

含錫銅鉱物である黄錫鉱($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)、褐錫鉱($\text{Cu}_3\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{S}_{12}$)、モースン鉱($\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$)および rhodostannite($\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$)などの含錫銅鉱物は Cu—Fe—Sn—S 4 成分系に属し、これらは天然において黄銅鉱、斑銅鉱、キューバ鉱、磁硫鉄鉱および黄鉄鉱などと密接に共生する。これらの鉱物および鉱物組合せの安定温度領域、固溶体範囲などを明らかにすることによって、これらを産する鉱床の生成機構やその条件を詳らかにすることができる。このため上記の鉱物を含む Cu—Fe—Sn—S 系の相平衡に関する研究が必要である。

本研究はこのような目的で行なわれ、実験は主として乾式法、一部フラックス法を用い、鉱物は錫、銅および鉄の高純度金属と硫黄を出発物質として真空封入ガラス管法で合成された。合成相は鉱石顕微鏡、X線回折用カメラ(ギニエ)などによって同定し、各相の化学組成は EPMA によって分析された。相平衡実験を行なった温度は天然現象に近似する 500°C および 400°C で、それぞれの温度で相図を作っている。 500°C で、黄錫鉱、herzenbergite、斑銅鉱、黄銅鉱、中間固溶体、ヌクンダム鉱、銅藍、磁硫鉄鉱および黄鉄鉱のほか合成相として Cu_2SnS_3 、X、Y および Z の 4 相がみられる。そのうち黄錫鉱は Fe 11~14at.%, Sn 11.5~13at.% の固溶範囲を有し、herzenbergite、磁硫鉄鉱、中間固溶体、斑銅鉱、黄鉄鉱、X 相および Cu_2SnS_3 相と組合うが、天然の鉱石によくみられる黄銅鉱との共生は現れない。一方黄銅鉱はこの温度で Sn 1.0at.% しか含まず、中間固溶体、斑銅鉱、黄鉄鉱と組合う。中間固溶体は Sn 1.7~5.0at.% を固溶し、黄錫鉱、黄銅鉱、斑銅鉱、磁硫鉄鉱、黄鉄鉱および X 相と共生する。 400°C での相図は 500°C でのそれと大差ないが、 500°C では見られなかった黄錫鉱—黄銅鉱組合せが現出する。この組合せは 470°C 以下で安定であることが判った。 400°C での黄錫鉱は Fe 11~14at.%, Sn 12~13.5at.% の組成を有し、これと共生する黄銅鉱の錫固溶量は僅か 0.5at.% であるが、中間固溶体のそれは少なくとも 3.0at.% 以上である。また 400°C では 500°C でみられなかった褐錫鉱が現われ、斑銅鉱、黄銅鉱、X 相と組合う。この鉱物は 410°C 以下で安定で、 390°C 以下で黄錫鉱と共存する。 400°C および 500°C ともに硫黄、錫に富む領域に rhodostannite が現出する。一方モースン鉱は 385°C 以下でのみ生じ、これ以上では褐錫鉱、斑銅鉱および黄銅鉱に分解する。

以上述べたように本論文は 400°C および 500°C での明確な相図を作ると共に、多くの新事実を見出ししており、その成果は高く評価される。このことは著者が自立して研究活動を行うに必要な研究能力と学識を有することを示している。よって大槻東洋提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。