

論文内容要旨

第1章 緒言

最近の硫化鉍物系の相平衡実験の結果、鉍石鉍物の化学組成及びその鉍物組合せの資料から、これらの鉍物の生成条件、すなわち温度、硫黄フュガシティーなどが求められるようになってきた。現在、これらの硫化鉍物の化学分析に X 線マイクロアナライザー (EPMA) が広く用いられてきている。この場合の補正計算は一般に原子番号・吸収・蛍光補正 (ZAF 法) を行っているが、硫化鉍物は軽元素の硫黄から重元素の鉛・ビスマスなどを含有しており、ZAF 補正法の多種の補正係数の不確実性あるいは誤差のため、精度の高い分析値を得ることは容易ではない。したがって、EPMA を用いて硫化鉍物の化学分析を行っていく場合、まず、その定量分析法を確立していく必要がある。

本研究では、従来の ZAF 法に換り、珪酸塩・酸化鉍物の分析に広く用いられている Bence and Albee (1968) 法を硫化鉍物の分析に用い、天然産硫化鉍物の分析を行った。この場合、Bence and Albee 法の補正計算に必要な硫化鉍物系の補正係数をあらかじめ求めておく必要がある。本研究ではこの係数を合成硫化鉍物を用いて実験的に求めた。これによりほとんど系の硫化鉍物の分析値が精度よくえられるようになった。本論文では数多くの分析結果のうち、高温で固溶体をなし、常温で化学量論的組成をもつ、黄銅鉍、斑銅鉍、キューバ鉍、ウイチヘン鉍の分析結果及び室温で広い固溶体をもつ Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4 (ルソン銅鉍-ファマチナイト) 系及び Bi_2S_3 - Sb_2S_3 (輝蒼鉛鉍-輝安鉍) 系鉍物の分析結果について記述している。

第2章 EPMA 補正法

従来の硫化鉍物系に用いられている ZAF 法 (原子番号効果, 吸収効果及び蛍光効果の補正) および Bence and Albee 法の補正計算の方法, 補正計算に必要な各種の係数などについて述べている。

第3章 Bence and Albee 法の補正係数 (α -factor) の測定

Fe-S, Cu-S, Cu_2S - Bi_2S_3 , PbS- Sb_2S_3 , Bi_2S_3 - Sb_2S_3 系合成硫化物を測定試料に用い、Bence and Albee の式が成り立つか否かについて検討した。その結果、式を十分満足することが解ったので、これを拡張し、多種の合成硫化鉍物を用いて多元素系での補正係数を求めた。

第4章 分析誤差の検討

上記の第3章で求めた補正係数を用いて求める分析法及び従来の ZAF 法による分析法の誤差及び精度について、各種の合成硫化鉍物を分析試料として検討した。その結果、本研究で確立した方法を用いてえた分析値が最も精度のよい値であった。この方法は補正計算も簡単にマイクロコンピュータにより容易に計算を行うことができる。この補正係数を用いて Bence

and Albee 法による補正計算法により多数の天然差及び合成硫化鉱物の分析を行ない、満足の
できる分析値がえられるようになった。

第5章 黄銅鉱，斑銅鉱及びキューバ鉱の分析結果

日本各地の正岩漿鉱床，接触交代鉱床，熱水鉱床，キースラーガー鉱床及び黒鉱鉱床に産す
る黄銅鉱，斑銅鉱及びキューバ鉱試料98個，約500点の化学分析を EPMA を用いて行った。そ
の結果，3者ともほぼ完全に近くそれぞれの化学量論的組成 CuFeS_2 ， Cu_5FeS_4 及び CuFe_2S_3 に
なっていることが解った。この3者とも高温で固溶体を形成することが知られており，上記の
事実は高温で固溶体をなしていたものが，常温までの降温過程において離溶による組成変化を
起し，常温で化学量論的組成に取れんしたことを示している。

第6章 Cu-Bi-S 系鉱物の分析結果

山形県大張，山口県長登及び祖生，岡山県三原及び伊茂岡，広島県神武，福岡県三ノ岳・横
鶴の諸鉱山及び，韓国遂安鉱山笏洞鉱床及びドイツ Daniel 鉱山産の斑銅鉱および黄銅鉱中にみ
られるウイチヘン鉱及びクラブロート鉱などの Cu-Bi-S 系鉱物を EPMA を用いて分析した。
その結果，これまでクラブロート鉱とされていたものの EPMA 分析の結果はすべてウイチヘ
ン鉱あるいはエンプレクト鉱の組成に一致し，クラブロート鉱組成， $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$ を有する鉱物は
見い出されなかった。ウイチヘン鉱は高温で Bi に富む側に固溶体を有するとされているが，天
然産ウイチヘン鉱はすべてその化学量論的組成 Cu_3BiS_3 に一致しており，Cu-Fe-S 系の黄銅鉱
及びキューバ鉱と同様，高温で鉱物生成後の冷却過程でその化学組成が変化し，室温ではその
化学量論的組成に取れんしているものと考えられる。また伊茂岡及び Daniel 鉱山産エンプレク
ト鉱(従来クラブロート鉱とされていたもの)もその組成は CuBiS_2 の理想式によく一致してい
る。

第7章 輝蒼鉛鉱—輝安鉱系鉱物の化学組成

この輝蒼鉛鉱—輝安鉱 (Bi_2S_3 - Sb_2S_3) 系鉱物について Springer (1969) は EPMA の分析結果
から Bi_2S_3 から 42mole% Sb_2S_3 までの固溶体が連続することを明らかにし，早瀬 (1952) が報告
した幌別鉱山産幌別鉱の組成を考慮し，45~100mole% Bi_2S_3 間で連続するが，0~45mole%
 Bi_2S_3 間に不混和領域を推定した。本研究では，早瀬の記載したと同じ北海道幌別鉱山及び近接
する蛇田及び手稲鉱山産試料の化学組成を求めた。幌別産試料は著しい累帯構造を有し，その
組成変化は著しく，固溶体組成は広範囲に亘っている。分析値の Bi_2S_3 mole% に対する頻度分
布は第1図に示すようで，図に明らかなように Bi_2S_3 - Sb_2S_3 間に完全固溶体が存在し，Springer
(1969) の不混和領域を完全に埋めたことになる。また幌別鉱も本 Bi_2S_3 - Sb_2S_3 系固溶体の一部
の組成であり，独立種として認められない。この系の相平衡実験では400°C以上で完全固溶体が
形成されており，この関係が常温においても認められ，鉱物晶立後の組成変化はほとんどなかつ

たものと考えられる。

第8章 Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4 系鉱物の化学組成

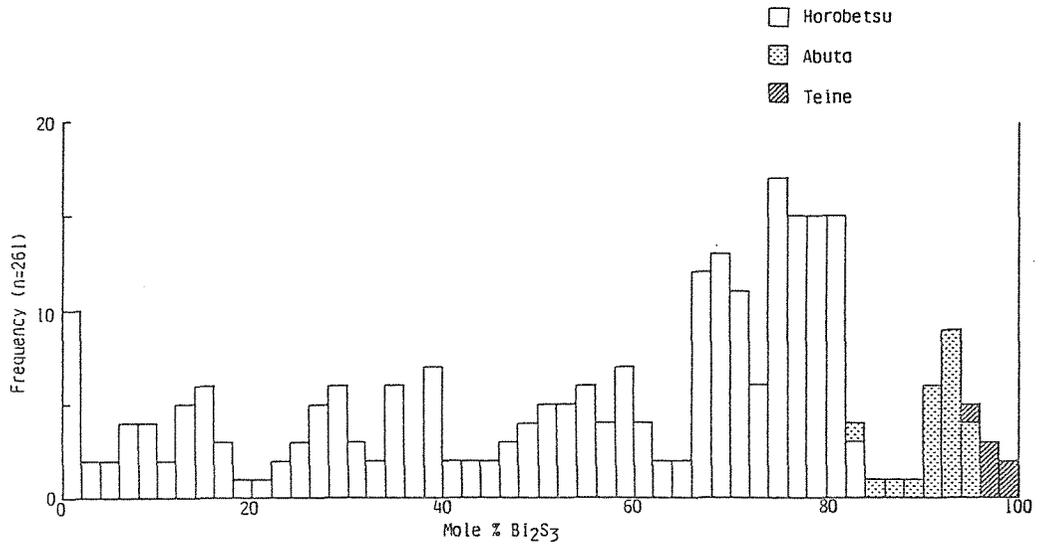
鹿児島県春日及赤石，新潟県北越，台湾金瓜石，フィリピン・マンカヤン及びロボ鉱山産硫砒銅鉱，ルソン銅鉱-ファマチナ鉱系鉱物の化学組成を EPMA を用いて求めた。春日産硫砒銅鉱は 1~18mole% Cu_3SbS_4 の組成範囲にあるが，春日及び赤石産ルソン銅鉱系鉱物は顕著な累帯構造をなし，その組成変化は著しく，組成幅も広い。上記 6 鉱山産ルソン銅鉱-ファマチナ鉱系鉱物の組成 (Cu_3SbS_4 mole%) の頻度分布を示せば第 2 図のようで，純粋なルソン銅鉱組成のものから 83mole% Cu_3SbS_4 にわたり，この間で組成は連続し，固溶体を形成している。Skinner (1960) は本 2 成分系の相関係について研究し，ルソン銅鉱-ファマチナ鉱間で不混和領域 (10~43mols% Cu_3SbS_4) を推定しているが，天然産のものではこの不混和領域は認められず，この間で連続する固溶体を形成している。

第9章 硫化鉱物の生成条件の推定

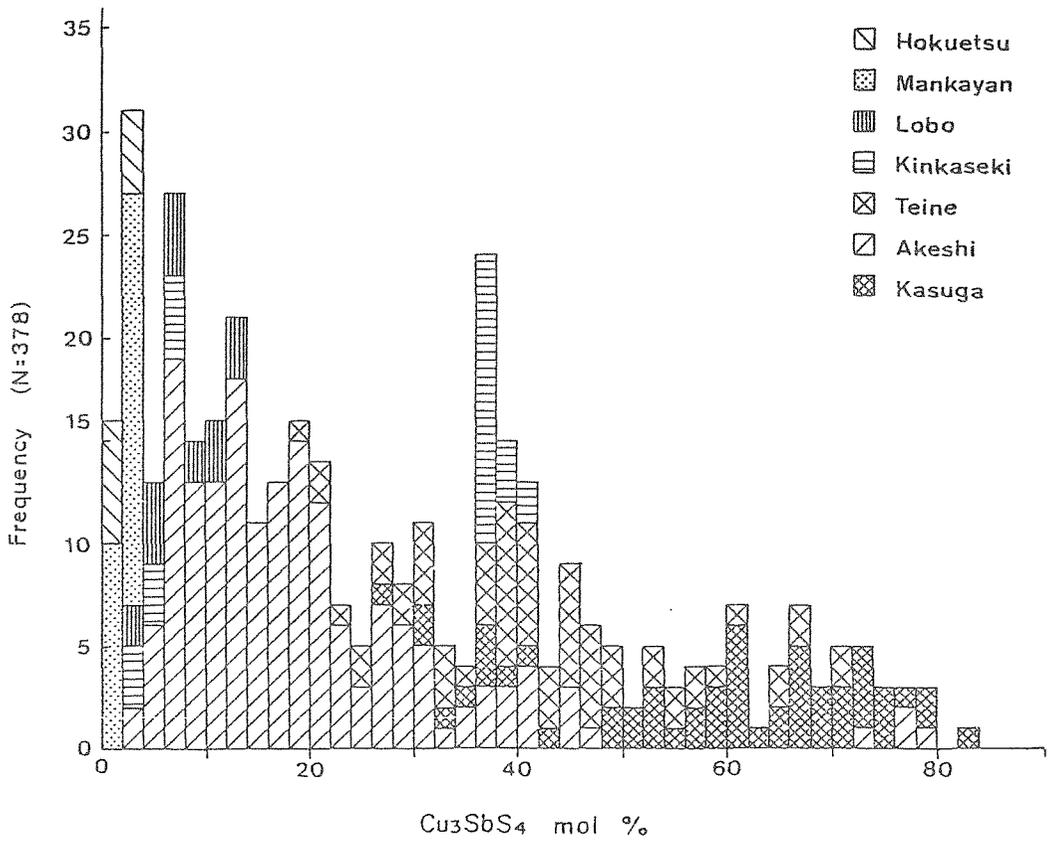
上記したように高温で固溶体を形成しているが，斑銅鉱，黄銅鉱及びウイチヘン鉱などのように低温で化学量論的組成を有する鉱物及び輝蒼鉛鉱-輝安鉱及びルソン銅-ファマチナ鉱系鉱物などのように低温でも広い固溶体を有する鉱物の二種あることが知られた。このうち前者は低温でほぼ平衡に達していると考えられ，その化学組成は生成条件を反映しているとは考えられない。したがって，これらの鉱物の化学組成の面からではその生成条件を推定できない。一方，低温でも固溶体組成をなす鉱物は生成時の組成をほぼ保っていると考えられ，その化学組成から鉱物の生成条件を推定できる。春日鉱山産試料にみられるルソン銅鉱系鉱物，硫砒銅鉱及び四面銅鉱組合せの温度-固溶体組成-硫黄フュガシティーの関係は実験的に求められており，これを利用し，ルソン銅鉱及び硫砒銅鉱の組成 (40及び18mole% Cu_3SbS_4) から温度：200°C，硫黄フュガシティー： $10^{-11.5}\text{atm}$ の生成条件の値がえられる。

第10章 まとめ

本章は総括であり，本研究の結果が簡潔にまとめられている。



第 1 図



第 2 図

論文審査の結果の要旨

金属鉱石の主要鉱石鉱物である硫化鉱物の化学組成は、硫化物系の相平衡に関する実験結果から、金属鉱床の生成条件を推定する重要な資料となっている。しかし、これまでの硫化鉱物の化学組成の多くは湿式分析によるもので、試料の純度に問題があり、精度に疑がある。近年 EPMA の発達により、多くの硫化鉱物の組成が迅速に分析でき、多量の資料が蓄積されつつあるが、この場合精度をあげるための補正計算の方法が問題となる。一般的に行なわれている ZAF 法は多数の補正係数を必要とし、計算も複雑で誤差も多く、精度の高い分析値を得ることは容易でない。したがって EPMA を用いて硫化鉱物の組成を分析する場合、まずその定量法を十分に確立する必要がある。

本論文では従来の ZAF 法にかわり、珪酸塩鉱物について、もっぱら用いられ、計算が比較的簡単で精度も高い Bence-Albee 法を硫化鉱物系に適用することを試み、合成硫化鉱物を標準試料として行なった基礎実験の結果、この Bence-Albee 法が硫化鉱物にも同様に用いられ、これにより容易に信頼度の高い分析値が得られることを確認している。この方法ではその基礎となる補正係数 (α -factor) が必要であるが、本論文ではほとんどの硫化鉱物系についての α -factor を求め、硫化鉱物の化学組成が容易にかつ精度よく分析できるようにしている。

この方法を用いて、本論文では天然産硫化鉱物を多数分析し、その結果から硫化鉱物系を化学量論的組成群と固溶体組成群との 2 群に分類し、前者はしばしば高温で固溶体を形成するが、常温ですでに化学量論的組成に達しているとしている。たとえば Cu-Fe-S 系鉱物および Cu-Bi-S 系鉱物はしばしば 300°C~500°C の高温で固溶体をつくるが、天然各種鉱床産のこれらはすべて化学量論的組成に取れんしていることを確め、これらの組成より鉱物生成の条件を推定することはできないと論じている。一方固溶体組成を有する鉱物群の具体例として Bi₂S₃-Sb₂S₃ 系鉱物および Cu₃AsS₄-Cu₃SbS₄ 系鉱物の分析を多数行ない、これらの鉱物が高温より低温に至る広い範囲で固溶体領域を有することを見出し、これらの組成が鉱物の生成条件—温度、圧力および硫黄 fugacity—などを推定する重要な資料になると結言している。

上述のように本論文は硫化鉱物について新しい EPMA 分析法を確立し、これによって多数の分析値を求め、生成条件とくに温度との関係など硫化鉱物の化学組成について重要な知見を与えている。したがって本論文は著者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、よって北風嵐提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。