



5 SUMMARY AND CONCLUSION

ACKNOWLEDGEMENTS

REFERENCES

APPENDIX : PHOTOGRAPHS OF CRYSTALS

## 論文内容要旨

Tetrahedrite - tennantite (四面安銅鉱 - 四面砒銅鉱) 系列の鉱物の中でアンチモン側の端成分である tetrahedrite を含む多成分系の鉱物合成とその相平衡に関する研究を行った。

Tetrahedrite の特徴は次のようにまとめられる。(1) 最も popular な硫塩鉱物でありさまざまな type の鉱床, epithermal vein 鉱床, Kuroko 鉱床, スカルン鉱床などからその産状が多く報告されている。(2) この鉱物はきわめて重要な多くの種類の硫化鉱物, すなわち, Cu - Fe - S 系の鉱物, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱そして銀 - 銅硫塩鉱物などと安定な共生関係を持つ。(3) 鉱物の組成は元来,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  とされていたが, 天然の鉱物はきわめて多種類の金属, 半金属を固溶し, それ自身の構造を安定化させている事が知られている。近年の EPMA 分析データを整理すると, 一般的には  $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Fe})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$  であり中でも  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$  が多いとされている。(Springer, 1969; Shimada et al., 1972; Charlat, 1974; Yamaoka et al., 1980)

Tetrahedrite の組成とその生成条件の明係を明らかにする目的のために合成実験を行い, tetrahedrite の組成鉱物組合せ - 硫黄フィガシティー - 温度間の関係を求めた。それらの実験は次の5つの部分に分けて行なわれた。(1) Cu - Fe - Sb - S 系の相平衡, (2) Cu - Fe - Zn - S 系の相平衡, (3) 上記2つの系に属する univariant assemblages に対する硫黄フィガシティーの測定, (4) Cu - Fe - Zn - Sb - S 系の相平衡 - とくに tetrahedrite と sphalerite 間の共生関係について, (5) Cu - Ag - Fe - Sb - S 系の相平衡 - 特に Ag - tetrahedrite の固溶体領域と tetrahedrite 中の銅 - 銀置換に影響を与える組成因子について。

### (1) Cu - Fe - Sb - S 系の相平衡

系内の唯一の四成分鉱物は tetrahedrite であり, その固溶体領域は正四面体状態図内で円錐を押しつぶし, 変形させたような形状をとる。すなわち, 鉄の少ない Cu - Sb - S 系近くの領域では化学量論組成よりも硫黄に乏しく, 組成中のある固溶体領域を呈する。ところが鉄の増加とともにその固溶体は銅, アンチモンあるいは硫黄の成分の組成中を減少させ, 次第に硫黄の組成を増加させる。およそ  $\text{Cu}_{11}\text{FeSb}_4\text{S}_{13}$  相当の鉄よりも多い領域では  $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の化学量論組成を満たし, さらに多い領域ではその組成に固定される事となる。鉄の最大固溶量は 7.6 at % ( $\text{Cu}_{9.8}\text{Fe}_{1.1}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) である。

475 °C の乾式合成実験の結果, tetrahedrite は系内のほとんどすべての鉱物 (cv, nk を除く) と共生関係を持ち, Cu - Fe - S 系の cp とは 3.9 at % Fe ( $\text{Cu}_{10.9}\text{Fe}_{1.1}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) から 6.9 % Fe ( $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) の組成範囲と共生し, 以下, py 4.1 % ~ 7.5 %, iss 5.5 % ~ 7.6 %, po 7.6 % だけ, stb 6.9 ~ 7.5 % また bn とは全領域にわたって共生する事がわかった。(ただし化学量論組成よりも鉄の多い bn は tetrahedrite の鉄の多い化学量論組成の領域としか結ばない)。tetrahedrite と bornite の2つの固溶体間の結びつきは複雑であり, これらの間の銅, 鉄の分配は鉱物組合せ, 硫黄フィガシティーの違いによって大きく異なる事がわかった。

乾式合成法で得られた試料を金チューブ内に4~5 m NH<sub>4</sub>Cl 溶液とともに封入し、温度差を付けて加熱する事により溶解・再結晶させ(荻木 et al (1975) の熱水合成法) 温度 400 °C, 300 °C の相平衡を解明した。結果は 475 °C の乾式合成法によるものと比較して大きな変化は見られなかった。Cu-Fe-S 系の固溶体の縮小, iss と共生する tetrahedrite の組成がほぼ Fe 最大値へ移動した事, 化学量論組成の bn と共生する tetrahedrite の組成もほぼ Fe 最大値へ移動した事などが小さな動きであるが認められた変化である。

## 2) Cu-Zn-Sb-S 系の相平衡

Cu-Fe-Sb-S 系の場合と同様に 475 °C で乾式合成を行い、得られた試料の X線による同定, EPMA による分析から相平衡状態図を作成した。Tetrahedrite を中心とした相平衡は Cu-Fe-Sb-S system のものと類似し, tetrahedrite 固溶体は Cu-Sb-S 面から (Cu,Zn)<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> の化学量論組成に沿うべく四面体内部に細長く伸びている。亜鉛最大固溶量は Cu<sub>9.8</sub>Zn<sub>2.2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> (7.6 at % Zn) である。亜鉛最大固溶量付近の組成は非常に重要であり, 狭い組成範囲でありながら系内のほとんどすべての相 (sp, dg, stb, csb, fm, Sb) と tie line を結んでいる。sp は亜鉛を最大に固溶した tetrahedrite としか共生し得ないという事実が最も重要である。

## (3) tetrahedrite univariant assemblage の平衡硫黄フィガシティについて

tetrahedrite を含む univariant assemblage の硫黄フィガシティを electrum tarnish method (Barton and Toulmin, 1964) および pyrrhotite indicator method (Toulmin and Barton, 1964) によって測定した。これらの結果と, 前節で分析された tetrahedrite の組成を用い, tetrahedrite の組成-硫黄フィガシティ-鉱物組み合わせ図を Cu-Fe-Sb-S 系, Cu-Zn-Sb-S 系のそれぞれに対して作成, 元素間の置換に対する硫黄フィガシティ (f<sub>S2</sub>) の変化は単純ではなく鉱物組合せの違いによっても変化する事がわかった。f<sub>S2</sub> に対する tetrahedrite の安定領域は亜鉛, 鉄を固溶する事によりいずれも拡大され, 亜鉛, 鉄を固溶しない tetrahedrite, 鉄 tetrahedrite, 亜鉛 tetrahedrite の順にその領域は広がっている。測定された f<sub>S2</sub> から f<sub>S2</sub>-1000/T diagram 上の tetrahedrite の安定領域を求めた。各 univariant assemblage に対する直線, ならびに曲線の配列は鉱物組合せ, 固溶体の組成等の相平衡実験の結果と良い一致を見た。

## (4) Cu-Fe-Zn-Sb-S 系の相平衡

Tetrahedrite に関する最も重要な鉱物組合せの一つとして tetrahedrite + sphalerite + Cu-Fe-S 系鉱物が存在する。多成分系であるので実験ならびに結果の表現が困難であったが, 相の数を適切に多く選び, 自由度を制限した条件の中で一部熱水合成実験を行い, f<sub>S2</sub>-tetrahedrite, sphalerite の組成-鉱物組合せの関係を f<sub>S2</sub>-亜鉛, 鉄組成図の平面上に表現した。Tetrahedrite ならびに sphalerite 中の代表的な組成である亜鉛, 鉄成分と f<sub>S2</sub> の関係はやはり, 鉱物組合せによって複雑に変化するが, f<sub>S2</sub> の比較的高い硫化鉱物組合せ部では鉄が多くなるにつれて f<sub>S</sub> が減少する傾向にある。特定の鉱物組合せ, あるいは f<sub>S2</sub> において, 両鉱物の

鉄・亜鉛組成の間には比例性が存在する。Sphaleriteが系の中に存在している限り tetrahedrite の組成はその (Zn+Fe) 置換量が最大、すなわち原子数で2か、やや2を越す組成である。また sphalerite と共生する tetrahedrite は鉄端成分側の組成に tet + iss + po + Sb + sp の univariant assemblage によって定まるある限界値を有する。

#### (5) Cu-Ag-Fe-Sb-S 系の相平衡

Ag tetrahedrite の固溶体領域を  $\text{Cu}_3\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Ag}_3\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Fe}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ -S 擬四成分系内において乾式合成実験により求めた。特に  $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の化学量論組成を含む  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Ag}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Fe}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  平面で多く実験を行った。

鉄を固溶しない  $\text{Cu}_3\text{Sb}-\text{Ag}_3\text{Sb}-\text{S}$  面の tetrahedrite は Ag をほとんど固溶せず (数%以下) 硫黄の組成は 13 より低い。B 相 ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ) が pyragyrite ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) 成分を 70 モル固溶し、pyr は B 成分を 15 モル固溶する。特徴的な鉱物組合せは tet + fm + Bss, fm + Bss + pyr ss, fm + pyr ss + S(L) である。

上記の系に鉄が付加されると、tetrahedrite の固溶体領域は拡大されその硫黄組成は増加し、鉄を比較的多く固溶した領域 (12 の金属原子中 Fe > 1 の領域) にあっては  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}-\text{Ag}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}-\text{Fe}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  面上の化学量論組成に固定されてしまう。鉄の最大固溶量は鉄原子数で 2 であり、Ag の溶解度は鉄の固溶量の増加とともに増大してくる。銅に対する最大銀置換量は Fe 原子 2 の組成において 7.8 であった。 $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  よりも鉄の少ない領域における特徴的な鉱物組合せは tet + Bss + fm + py あるいは tet + pyr ss + fm + py である。tetrahedrite 固溶体と  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  join の鉱物 (Bss-pyr) との間の銅、銀の分配には著しい差が認められ、両鉱物間の tie line は等鉄組成線に平行に近い形で描かれる。このため、tetrahedrite 中の Ag 溶解度は鉄成分の活動度に極めて敏感に影響を受ける。

$\text{Cu}_7\text{Ag}_3\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  よりも銀量の多い領域においては  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$  置換の存在を暗示する固溶体領域は著しく制限され、さらに  $\text{Cu}_5\text{Ag}_5\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  よりも銀量の多い所では tetrahedrite の固溶体領域はほとんど  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  に固定されてしまう。その固溶体領域は  $\text{Cu}^{2+}$  の存在を示すような鉄の少ない領域への広がりを示さないし、硫黄成分の広がりも示さない (0.2 at % 以内)。

$\text{fs}_2$  の tetrahedrite 中の Ag, Cu 置換と鉱物組合せに対する複雑な変化が予想されるが、その上限が famatinite, 下限が native antimony で境されるため、Ag-tetrahedrite の安定に取り得る硫黄フィガシテの範囲が比較的狭く、tetrahedrite の Ag-Cu 置換に与える  $\text{fs}_2$  の効果は少いといえる。

Ag, Cu 置換に対する格子定数の変化は極めて直線に近く、その置換が一定の方法で連続的に行なわれている事がわかった。ある種の構造の遷移などは認められない。Pettrick et al. (1983) の合成 tetrahedrite のような曲線は示さなかったし、Riley (1974) が報告した天然産 tetrahedrite のような格子定数の屈折は認められなかった。本研究で得た銀の最大固溶量 ( $\text{Cu}_{2.2}\text{Ag}_{7.8}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) は両者の報告したものよりはやや多かった。

## 論文審査の結果の要旨

中邑義則提出の論文は多金属硫化物系における四面安銅鉱の相関係と題する英文の論文である。天然のスカルン鉱床、熱水鉱床、黒鉱鉱床など多くの鉱床から普遍的に産する四面安銅鉱は最もありふれた硫化鉱物で、黄鉄鉱、黄銅鉱などのCu-Fe-S系鉱物はじめ、閃亜鉛鉱及び方鉛鉱などと密接に組合って産する。四面安銅鉱の理想組成は $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ とされているが、普通Fe, Zn, Ag, Asなど多くの元素を固溶し、一般には $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Fe})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$ の複雑な組成を有する。本研究は天然の四面安銅鉱を含む鉱石の生成条件を明らかにするために、四面安銅鉱の組成-鉱物組合せ-温度-硫黄フュガシティー( $f_{\text{S}_2}$ )などの関係を求める多くの相平衡実験を行ない、以下に述べるような多くの新知見をえている。この研究の内容は次の5つの実験よりなる。1) Cu-Fe-Sb-S系の相平衡、2) Cu-Zn-Sb-S系の相平衡、3) 上記両系における一変系鉱物組合せの $f_{\text{S}_2}$ 測定、4) Cu-Fe-Zn-Sb-S系の相平衡とくに四面安銅鉱と閃亜鉛鉱間の相関係、5) Cu-Ag-Fe-Sb-S系の相平衡とくに含銀四面安銅鉱の固溶体領域と温度の関係。

Cu-Fe-Sb-S系の実験(475℃)で、四面安銅鉱の最大のFe固溶量は7.6at% ( $\text{Cu}_{9.8}\text{Fe}_{2.2}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ )であり、黄銅鉱、黄鉄鉱、中間固溶体(iss)及び磁硫鉄鉱と共生する四面安銅鉱はそれぞれ3.9~6.9, 4.1~7.5, 5.5~7.6及び7.6at% Feの組成となり、このFe量が $f_{\text{S}_2}$ によって変化することを見出している。Cu-Zn-Sb-S系についての実験でも、四面安銅鉱は475℃でZnを最大7.6at%まで固溶し、閃亜鉛鉱と組合う場合そのZn固溶量はつねにこの最大値である。一方四面安銅鉱を伴う一変系鉱物組合せの $f_{\text{S}_2}$ 測定を行ない、一変系鉱物組合せの温度- $f_{\text{S}_2}$ 関係を明らかにし、四面安銅鉱の安定領域を決定している。Cu-Fe-Zn-Sb-S系で四面安銅鉱-閃亜鉛鉱共生の場合、前者のFe+Zn量は最大となる。またCu-Ag-Fe-Sb-S系での四面安銅鉱のAg固溶量はFeの含量とともに増加し、Agを最大に固溶した四面安銅鉱の組成は $\text{Cu}_{2.2}\text{Ag}_{7.8}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ である。

以上の相平衡実験によって四面安銅鉱を中心とした相関係や四面安銅鉱のFe, Zn, Ag固溶量と温度、 $f_{\text{S}_2}$ 、鉱物組合せなどの関係が明らかになった。これらの実験的研究でえられた資料はすべて新知見であり、天然産四面安銅質鉱石の生成条件を推定するきわめて有効な資料となる。これらの業績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いる。よって中邑義則提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。