

黄鉄鉱の八面体面とAsとの関係

砂川 一郎* 高橋 清**

Résumé

Preliminary Report on the Relation between 0(111) Face of Pyrite
Crystal and its Minor Contents of Arsenic

by

Ichirō Sunagawa & Kiyoshi Takahashi

As to the habit variation of crystals, the "adsorption theory" held by an idea that the change in the crystal habit are brought about by presence of impurities has lately been predominated. The theory has arisen mainly from the observations on artificial crystals. In the case of habit variation of natural crystals, one can observe many phenomena which can not be explained by the theory. So, the present writers noticed that the fundamental cause of habit variation not depends upon the accidental factors such as the presence of impurities, etc, but upon the change of physico-chemical factors during the crystallization period. They do not entirely deny, of course, the adsorption theory, but they think that the habit changes by means of impurities occur only under some limited physico-chemical conditions. In fact, the reports on the habit variation of natural crystals by means of selective adsorption of impurities are very scarce.

One of the present writers, I. Sunagawa, has observed many pyrite crystals associated with enargite during the course of his studies on the habit variation of pyrite. He paid special attention to the phenomena that such pyrite crystals always show a simple octahedral habit. On the other hand, the other writer, K. Takahashi, became aware of the tendency during the course of his spectro-chemical studies on pyrite, that 0(111) of pyrite crystal seems to develop according to the increase of As content in certain cases. So, they have tried quantitative spectro-chemical analysis on pyrite crystals from five localities, seeking for the relation between the impurities and the development of 0(111). The following relations, as the result, became clear.

1. From the analytical results of crystals, irrespective in localities or occurrences, the writers could not detect the definite tendency between content of As and development of 0(111). (Fig. 2)

2. However, after examination of the results in separate, the followings are obtained.

2a. In the case of the Kambe mine, the face 0(111) develops according to the increase of As contents. (Fig. 3) That is, the writers could demonstrate indirectly that the face 0(111) develops by means of selective adsorption of As.

2b. In the both cases of the Hanaoka and the Udo mines, the reverse relation is observed. (Fig. A, B) And in the case of the Ogoya mine, they could not find the definite tendency. (Fig. 4)

* 地質部

** 技術部

3. As a result of the examinations on the relation between Cu and As in the Kambe mine, the writers came to the conclusion that the face 0(111) does not develop by means of selective adsorption of enargite particles, but develops of selective adsorption of As elements. (Fig. 6)

4. The writers detected in many instances that crystal containing a large amount of As often does not show the octahedral habit while the crystal containing no As often shows a simple octahedral habit. (Table 1, 3)

5. The difference in grade of the As content may be one of the causes why the face 0(111) develops by means of selective adsorption of As in the Kambe mine, and why not develops in the other localities (Table 3). However, it is not a satisfactory factor for the causes, but is one of the necessary factors. It is also necessary to consider the such factors as the differences of physico-chemical conditions, for ore origin, in interpretation of the questions.

6. The writers also examined the relation between other minor element and development of the face 0(111), and then came to the similar conclusions as in the case of As, excepting a few prints which are necessary to be examined precisely in future.

From the above investigations, the writers consider, at present, that octahedral face of pyrite develops by means of selective adsorption of As only under some limited physico-chemical conditions, and not develops of As adsorption under the other conditions.

1. 序 言

結晶の晶相の違いが生ずる原因については、adsorption の考えが今までの主流をなす説明であつたり。すなわち、溶液中に存在する異種物質(イオン・分子など)が特定の面だけに選択的に吸着される結果、その面が特に大きく発達して晶相の変化が生ずるとする説明である。この考えはおもに化学薬品についての室内実験の結果から得られたもので、天然の鉱物についての観察結果ではない。

天然の鉱物の場合には、adsorption の考えでは割り切れない多くの現象が存在する。例えば著者の1人(砂川)が方解石・黄鉄鉱・黄銅鉱などについて観察した結果では、晶出時期によつて一定の傾向をもつて晶相が変化する現象(方解石・黄銅鉱)²⁾とか、生長にともなつて同様に一定の傾向をもつて晶相が変化する現象(黄鉄鉱)⁴⁾とか、鉱化の程度に対応しての晶相の変化(黄鉄鉱)³⁾などの現象が数多くみられる。これらの現象には単に adsorption の考えのみでは到底解釈しきれないものがあり、著者等は晶相を変化させる基本的な原因は、選択的な吸着のようないわば偶然的な要素によるものではなく温度降下・冷却速度・鉱化度・pH 条件の変化などのより一般的な物理化学的条件の変化によるものであると考えている。もちろん、著者等は adsorption 説を全面的に否定するものではなく、ある限られた条件下では adsorption で解釈しうる場合もありうると考えている。

事実、極めて少数例ではあるが、天然の鉱物の晶相変化について adsorption の考えで説明を与えている例が報告されている。例えば、Galena の 0(111) 面と Ag との関係、Andreasberg 産 Calcite の特殊な晶相と soluble silicate との関係⁶⁾、Fluorite と rare elements との関係などはその例である。

ところで、著者の1人(砂川)が黄鉄鉱の晶相変化の研究を行つていく途中、enargite と共生する結晶は例外なく単純な八面体の微晶であるという著しい現象を経験的に知つた。一方著者等が epithermal vein の黄鉄鉱中の minor elements の分布について、分光分析的研究を行う途中、高橋は As の量と 0(111) 面の発達程度との間に相関関係が存在するような傾向を認めた。そこで著者等は特にこの問題を取りあげて定量的な検討を行い、果して全ての黄鉄鉱の o 面が As あるいはその他の minor elements の選択的吸着のみで解釈しうるか否か、あるいは著者らの考えているように、ある限られた範囲内でのみ minor elements が晶相に影響を与えるのか否かを確かめてみることにした。その結果、なお今後の検討を要する点も残っているが、いくつかの興味深い関係を明らかにしたので、一応予備的なものとして以下に報告する次第である。

2. 研究方法

後述する5産地の結晶で、単純な八面体を中心として a(100), e(210) を色々の割合でともない、さらに a, e

を主とする結晶まで、種々の晶相のものについて、As については定量、他の minor elements については半定量法による分光分析を行い、その結果を o 面の発達程度と対比して両者の相関関係を検討した。

試料に供した結晶の産地は次の如くで、鱒淵を除いてはいずれも大形の単晶である。

- 奈良県神戸鉱山 (Stibnite-Sericite 鉱床) 7 コ
- 秋田県花岡鉱山 (黒鉱式鉱床。おもに黄鉄鉱中の試料) 12 コ

- 島根県鱒淵鉱山 (黒鉱式石膏鉱床) 8 コ
- 島根県鶴峠鉱山西竜坑 (黒銅鉱—黄鉄鉱—緑泥石鉱脈) 26 コ

- 石川県尾小屋鉱山 (黄銅鉱—黄鉄鉱—石英脈) 8 コ

試料は 破砕して 60 倍双眼顕微鏡下で不純物を手選、水洗後瑪瑙乳鉢で 100 mesh とし、倍量の炭素粉末と混合して分光分析を行った。分析方法は次の如くである。

- 分光器…島津 QF-60 型中型分光器
- 発光法…直流弧光法, 150 V 直流の電源を用いて 8.5±0.5 A の比較的安定な光源を得た。
- 光学系…中間結像法
- 電極…炭素電極。陽極中央に径 2 mm, 深さ 4 mm の小孔をつくり試料を詰める。
- 撮影条件…電極間隙 3.0 mm, 露出 10 秒, 富士プロセス乾板, 現像 FD-31, 18°C 6 分。

黒化度測定…島津読取式測微光度計

As 定量のための検量線を書くための標準試料は、主として尾去沢および尾小屋鉱山産の As を全く含まない黄鉄鉱試料に、As₂O₃ を混合した合成試料によつた。合成試料は As % が次の如くなるように作製し、さらにこれに倍量の炭素粉末を加えて撮影した。

As % …0.005, 0.01, 0.025, 0.075, 0.10, 0.25,

0.50, 0.75, 1.0

得られた As 定量のための working curve は第 1 図の如くである。

As の定量のために使用した比較線対は

As 2780.197 Å—Fe 2778.84 Å

As 2860.452 Å—Fe 2929.01 Å

分析範囲は 0.01~0.85 % である。

なお、次の 12 試料については標準規格の As 定量法による化学分析を行い、分光分析の結果を確かめてある。

試料	分光分析値	化学分析値
尾去沢 2521	—%	0.004%
尾去沢 2506	—	tr.
尾去沢 2009	0.008	0.008
尾去沢 2006	0.05	0.03
尾去沢 1601	—	tr.
鶴峠 24071203	0.03	0.02
鶴峠 24070503	0.01	0.012
鶴峠 24070605	0.01	0.008
尾小屋 24011901	—	tr.
紀州 25030420	0.10	0.07
紀州 25030303	0.42	0.52
紀州 25031001	0.44	0.34

3. 得られた結果

分光分析の結果得られた値を試料毎に示すと第 1 表の如くである。この表で habit は o, a, e の表面積比を示す。As については黒化度比 As 2780.19/Fe 2778.84 の値、As %, 半定量指数を示し、他の元素については半定量指数のみを示す。sample No. は著者(砂川)の便宜上の試料番号である。

各元素の minimum sensitivity を第 2 表に示す。

4. 結果の検討

4.1 As

もし結晶化学者たちがいうように impurities の存在が晶相変化の主な原因であるとすれば、産状の違いとは関係なしに As と o 面の間に一定の関係が存在するはずである。そこでまず産状に関係なく o 面と As の関係だけについて検討してみることにする。第 2 図は第 1 表の結果の全部を log As % と o 面の表面積率とのグラフ上に投影したものである。図から明らかなように両者の間には全く一定の関係が認められない。したがって o 面の発達に対して As の選択的吸着が他の一切の要因よりも強い働きを示すものではないことがわかる。

次にある特定の生成条件の下ではどうであろうか。この検討のために産地別に As と o 面との関係を検討して

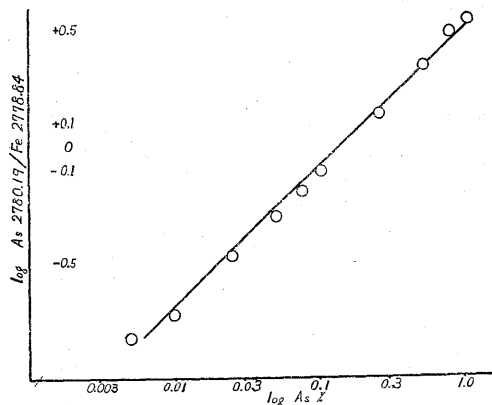


Fig. 1 Working curve for quantitative spectro-chemical analysis of As.

Table 1. Results of spectro-chemical analysis of pyrite

Loc.	Sp. No.	O(111)	As		Sb	Bi	Ge	Zn	Cd	Cu	Pb	Ag	Ti	Mn
			L.I.	%										
Hanaoka Kuroko-dep.	K-1	0	3	0.048	—	—	—	1	—	2	2	—	1	—
	K-2	0	1	0.017	—	—	—	?	—	2	1	—	1	—
	K-3	0	1	0.010	—	—	—	?	—	2	1	—	1	—
	S-13-I	100	?	>0.008	—	—	—	—	—	1	?	1	2	—
	S-13-II	100	1	0.008	—	—	—	—	—	1	?	1	2	—
	S-15	5	—	—	—	—	—	—	—	1	?	—	3	?
	S-10	10	4	0.16	—	—	—	1	—	3	—	—	1	—
	S-9	0	1	0.01	—	—	—	—	—	2	—	—	2	—
	S-8	0	1	0.015	—	—	—	—	—	1	—	—	2	—
	S-7	0	4	0.18	1	1	—	—	—	2	4	?	4	—
S-6	0	4	0.10	1	1	1	1	—	3	1	—	3	?	
S-1	0	3	0.080	2	1	—	1	—	3	1	—	3	—	
Wanibuchi Gyp-sum dep.	Z-1	35	1	0.015	—	—	—	1	—	2	1	—	?	—
	Z-2	10	1	0.009	—	—	—	—	—	1	?	—	?	—
	1501	0	2	0.028	?	1	—	?	—	2	2	1	3	—
	1504	0	2	0.040	?	—	—	1	—	2	4	—	4	—
	1506	0	3	0.075	1	?	—	?	—	2	2	—	1	—
	1613	10	?	—	—	—	—	?	—	2	?	?	2	—
	1702	0	4	0.09	1	?	—	—	—	1	4	1	1	—
1703	0	1	>0.008	—	—	—	4	?	2	3	—	3	?	
Kambe Sericite dep.	1	0	4	0.22	?	2	—	—	—	1	—	3	4	2
	2	40	6	0.35	?	2	—	—	—	2	?	?	4	2
	3	20	5	0.26	?	2	—	—	—	1	—	1	4	1
	4	80	6	0.58	1	2	—	—	—	2	—	?	3	1
	5	100	6	0.80	?	3	?	—	—	1	—	1	3	1
	6	45	6	0.64	1	2	—	—	—	1	—	?	3	1
	7	20	6	0.44	5*	4	1*	—	—	1	—	?	4	3
	8	0	4	0.09	—	1	—	—	—	1	?	3	4	2
	9	20	4	0.21	—	—	—	—	—	1	—	1	4	1
	10	40	4	0.20	—	—	—	—	—	1	1	1	4	?
	11	50	6	0.53	—	1	—	—	—	1	1	2	3	4
	12	85	6	0.64	1	1	—	—	—	2	1	3	3	2
	13	80	6	0.83	1	—	—	—	—	2	1	2	3	2
	14	100	6	0.66	—	2	—	—	—	1	—	1	3	4
	15	100	6	0.75	1	1	—	—	—	2	1	2	3	2
Ogoya Epithermal Cu vein	1911	20	?	—	—	—	—	2	?	2	—	—	2	2
	2605-1	0	1	0.008	—	—	—	tr.	—	2	—	—	2	1
	2605-4	10	1	0.009	—	?	—	tr.	—	2	—	—	2	1
	2605-3	45	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	2	2
	1911	50	1	>0.008	—	—	—	1	—	3	—	—	2	2
	2605-2	80	1	0.008	—	—	—	1	—	3	—	—	2	1
	1911	90	2	0.018	—	1	—	tr.	—	2	—	—	2	1
1911	100	1	0.010	—	?	—	tr.	—	4	—	—	2	2	
Udo Nishiryu Epithermal Cu-Pyrite vein	0401	70	1	0.015	—	—	—	—	—	3	—	—	?	2
	0403	90	?	—	—	1	—	—	—	2	—	—	1	1
	0405	100	?	—	—	—	—	—	—	2	—	—	1	1
	0407	100	1	0.009	—	—	—	—	—	2	—	—	1	1
	0501	0	2	0.035	—	—	—	2	—	1	2	—	2	1
	0503	100	2	0.027	—	—	—	—	—	1	—	—	?	—
	0505	10	3	0.055	—	—	—	1	—	3	4	2	?	—
	0506	100	1	0.010	—	—	—	—	—	1	—	—	?	?
	0601	50	2	0.025	—	—	—	—	—	2	—	—	?	1
	0603-1	50	1	0.008	—	—	—	—	—	2	—	—	1	?
	0605	70	4	0.001	—	—	—	3	?	1	4	—	1	—
	0607	80	1	0.009	—	1	—	—	—	3	—	—	?	1
	0701	80	2	0.040	—	—	—	1	—	3	1	—	1	3
	0703	100	?	—	—	—	—	—	—	1	—	—	?	2
0705	70	2	0.035	—	—	—	—	—	1	—	—	2	2	

Loc.	Sp. No.	0(111)	As		Sb	Bi	Ge	Zn	Cd	Cu	Pb	Ag	Ti	Mn
			L.I.	%										
Udo Nishiryu Epithermal Cu-Pyrite vein	0706	80	4	0.09	—	—	—	—	—	2	—	1	2	4
	0707	90	1	0.012	—	—	—	—	—	1	—	—	?	?
	0709	80	2	0.030	—	—	—	—	—	3	—	—	?	4
	0801	90	1	0.012	—	1	—	?	—	3	—	—	?	2
	0803	80	2	0.028	—	1	—	?	—	3	1	—	2	3
	0805	90	2	0.042	—	?	—	—	—	3	—	—	?	1
	0807	80	2	0.035	—	—	—	—	—	2	—	—	?	2
	1203	90	3	0.075	—	1	—	—	—	1	—	—	1	?
	1204	90	1	0.008	—	1	—	—	—	2	—	—	4	3
	1206	100	1	0.009	—	—	—	—	—	2	—	—	1	1
	1208	100	?	—	—	—	—	—	—	1	—	—	?	1

Cr, Sn, In, Ga, Ma, Mo, W not detected, Ni, Co detected only in the Kambe mine.

V. doubtful

L.I. . . . line intensity, ref. Table. 2. 0(111)% . . . Percentage of the surface area of 0(111) face

* Probably due to stibnite inclusion

Table 2. Minimum spectro-chemical sensitivity on pyrite

Element	Line used Å	Min. Sensitivity%
Sb	2877.91	0.005
Bi	3067.71 & 2897.97	0.002
Ge	2651.18 & 3039.08	0.001
Zn	3345.02	0.01
Cd	3261.06 & 2288.02	0.002
Cu	3247.54	0.0002
Pb	2833.06	0.001
Ag	3280.68 & 3382.89	0.0002
Ti	2956.13 & 3387.83	0.0001
Mn	2798.80	0.0005
As	2349.84 & 2780.20	0.008

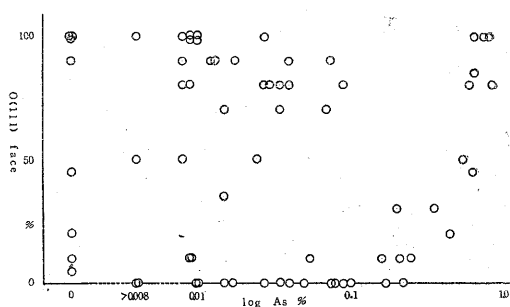


Fig. 2 Relation between the development of 0(111) face and content of As in pyrite crystal. All results listed in the Table 1 are plotted irrespective of locality or occurrence. No tendency between them is detected.

みよう。横軸にo面の表面積比を、縦軸にAs%をとつて神戸鉱山の試料の分析結果をのせると第3図が得られる。図中×印はo面とa面との組み合わせからなる晶相を○印はoとeとの組み合わせの晶相を示している。実線および点線はそれぞれをわけてむすんだものである。この図から次のような関係がよみとれる。

(1) 全体的にみた場合、明らかにAs%とo面の表面積比との間は正比例関係にあり、Asが増加するにつれてo面の発達が著しくなっている。

(2) しかし、同一表面積比をもちながら、As%がかなりに違っているものがある(最大差0.25%, 例えば7番と9番, 6番と10番)。

(3) この違いは、面の組み合わせの相違によること図からわかる(点線と実線との比較, ○印と×印との比較)。同じ面の組み合わせで同じ表面積比の試料ではAs%に大きな相違はみられない。たゞし例外として13

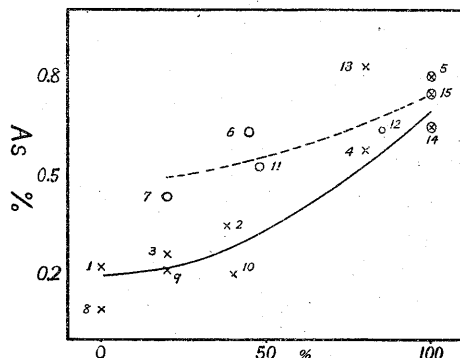


Fig. 3 Relation between the development of 0(111) face and As%. (Kambe mine) 0(111) face develops according to the increase of As %
Horizontal axis represents percentage of surface area of 0(111) face.
× . . . combination with a(100)
○ . . . combination with e(200)

番がある。

(4) 概して e 面との組み合わせの場合の方が、a 面との組み合わせの場合よりも同一表面積比で As % が高い。

(5) 面の組み合わせを区別して各点を結んでみるといずれの場合でも僅かの例外を除いてはほぼ 1 つの線上にのり、しかもその線は As % と o 面の表面積比との間が正比例関係にあることを示している。

(6) o 面の表面積比が 0 % と 100 % の end point のところでは、As % は試料ごとに多少異なる。そして前者には最大値(約 0.2 %)、後者には最小値(約 0.65 %)がある。

以上の関係から神戸鉱山の場合 o 面と As との関係について次のように考えることができる。まず、(1)(5) および(6)の関係は o 面の発達度が As の含有量によって支配され、黄鉄鉱中の As の量が増加するにつれて o 面が発達することを示している。この関係から、As が o 面に選択的に吸着されてそれに垂直な方向の生長が妨害され、その結果 o 面が発達したものであろうということが帰納的にわかる。なぜなら上の考えとは逆に、他の面に As が吸着されてその面に垂直な方向への生長を衰退させた結果、相対的に o 面が発達する場合には、As の増加に伴って As が吸着された面以外のいくくみかの面が同時に平行的に発達する筈であり、また選択的吸着が存在しなかつたとすれば o 面と As との間には何ら一定の関係が存在しない筈であるからである。両者の関係を直接に証明するためには、各面ごとの As % を測定比較すればよいが、これは分析試料作製上からみて甚だ困難であり、現状では上の帰納法で満足しなければならない。次に(2)(3)(4)で示される関係から、面の組み合わせの相違によって o 面が同じ程度に発達するために要する As の量が異なっていることがわかる。この現象の解釈は 2 つ考えられる。いずれも砂川の「ある種の黄鉄鉱の晶相が結晶の生長に伴って a→o→e という一定の順序で変化する」という考えを基礎としている。第 1 の考えは a, o, e 3 面が晶出の初期に現われる能力は a>o>e であるから、a 面との組み合わせの場合は、比較的少量の As の吸着によっても o 面が現われるが、e 面との組み合わせの場合はこれに比べてより多量の As の吸着を必要とするから両者に相違が生ずるという考えである。この場合いずれの組み合わせでも As の吸着量の増加に応じて一方向的に o 面が発達するという考えである。これに対して第 2 の考えは生長による変化を考慮に入れて、最初六面体として出発した結晶が As の吸着によって o 面が発達し遂に八面体に至る。八面体に達した後 As の吸着による o 面の発達力よりも強い力をもつて

e 面が現われ、かつ発達していく。したがって o 面の表面積比は As が相当量存在するにもかかわらず減少し、かつ結晶の体積が増大するわけであるから As % は相対的には減少する。かくして a 面と o 面との組み合わせ、e 面と o 面との組み合わせの 2 つの場合の相違が生じたと考えるのであり、この場合 As の吸着量に応じて o 面の発達程度は一方向的ではなく、一度 o 面の極限に達した以後に逆行するという考えである。いずれの考えも決定的な否定ないし肯定のデータはない。ここでは両方の考えをあげておくに止める。

しかしいずれにしても、神戸鉱山の場合には As の選択的吸着によって o 面が発達したと結論することができよう。ところが他の鉱山の場合には、以下に記すようにこれほど明瞭な関係は認められないのみならず、全く逆関係を示す場合すらある。

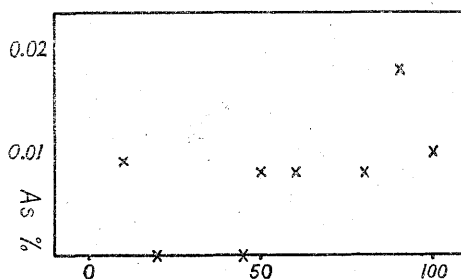


Fig. 4 Relation between 0(111) face and As% (Ogoya mine) Any tendency is not detected between development of 0(111) and As% Horizontal axis represents percentage of surface area of 0(111)

第 4 図は尾小屋鉱山の 8 試料を神戸の場合と同様に図示したものであるが、o 面の発達と As % の間には何らの関係も見出せない。第 5 図 A, B, C はそれぞれ花岡、鶴淵、鶴峠 3 鉱山の場合を図示したものである。横軸に各試料を o 面の発達程度に応じて記し、縦軸に As % を示した。またほぼ同一の o 面の表面積比をもつ数試料の As % を平均した値を × 印であらわしそれらを破線で結び全体的傾向を示した。これらの図から明らかなようにこの 3 鉱山では次の関係が見出せる。

(7) ほぼ等しい o 面の表面積比を示す数試料の間で、As の値にしばしば著しいちらばりが認められる。

(8) 同じ As % を示すものでも、単純な八面体から o 面を全く伴わない晶相のものまであり、一定の関係を見出し難い。

(9) しかしながら、o 面が同一程度に発達しているものごとに平均値を出して比較すると、o 面の発達と As % との間にはかなりはつきりした関係がみいだせる。

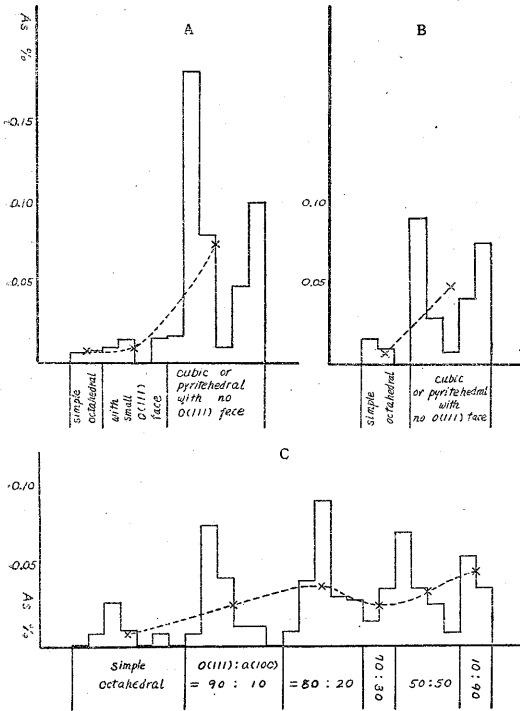


Fig. 5 Relation between 0(111) face and As%
 (A) Hanaoka mine (B) Wanibuchi mine
 (C) Udo mine
 0(111) face develops roughly according to the decrease of As%
 X...Average As% of samples which have equal surface area of 0(111)

Table 3. Average value of As% in pyrite

Locality	No. of Spe.	As% av.	dominant habit
Kambe	15	0.480	Octahedral
Hanaoka	12	0.053	Pentagonal
Wanibuchi	8	0.033	Cubic and Pentagonal
Udo, Nishiryū	28	0.026	Octahedral
Ogoya	8	0.008	Octahedral
Kishū	40	0.450	Pentagonal

この関係は神戸鉱山の場合と全く逆で、As%の増加に伴ってo面は減少し、逆比例関係にある。したがってこれらの結果からわかるように、As%とo面の間には一定の関係がみられない場合が多く、またある場合には神戸とは逆関係を示している。

ところで、神戸と他の鉱山との場合でなぜか異なる傾向の差が存在するのか。今、各鉱山のAs%の平均値を示すと第3表の如くである。

この表から明らかなようにAs%は神戸鉱山だけが他に比べて1桁大きい。またAsとo面の発達の間が全く

無関係な尾小屋鉱山のみが、Asとoとが逆比例を示す他の3鉱山よりも1桁少ない。これらの関係からAsがo面の発達に影響を与えるか否かはその含有量の程度によるように思われる。すなわちAsが10⁻³%のオーダーでは全く影響を与えず、10⁻²%程度ではo面を衰退させ10⁻¹%の多量が入り込むとo面を発達させる結果となるように一応考えられる。ところが、As含有量の程度だけでは解釈できない多くの事例がある。例えば、

(10) 紀州鉱山の黄鉄鉱は約40試料の平均値でAsが0.45%を示し、10⁻¹%のオーダーであるにもかかわらず、o面の発達はいくらもみられず、ほとんど全て五角十二面体式晶相を示す。同様の傾向が定性的ではあるが林田志賀雄・牟田邦彦によつても手稲鉱山・雲仙公園・唐川鉱山等の試料について報告されている。

(11) 第1表からわかるように、単純な八面体式晶相を示しながらAsの含有量が10⁻³%ないしは全く含まれない場合が非常に多く存在する。同様の例は林田・牟田によつても定性的にたしかめられている。

したがってAs含有量のオーダーはたしかにAsがo面の発達に影響を与えるための必要条件の1つではあるが、決して充分な条件ではないことがわかる。それならば充分条件になるために必要な他の条件は何かというところまでは現在のデータではわれわれはなんらの結論をも得ることはできない。たゞ、産状の相違が示す生成条件の差を考える以外には方法がないのである。例えば神戸鉱山はSericiteを主とする浅成塊状鉱床で他の4鉱山の場合と生成条件などがかなり違つていたと考えられる点などである。

上述の検討からわれわれはAsとo面との関係について現在次のようにまとめることができる。すなわち、Asが黄鉄鉱の八面体面に選択的に吸着されて、それに垂直な方向への生長を妨害し、その結果o面が発達する場合はたしかに存在する。またこれとは逆にAsの存在によつてo面が衰退するらしい場合も存在する可能性がある。しかし、八面体晶相の全てがAsの選択的吸着によつてつくられたものではなく、Asが0(111)面の発達に影響するのはむしろ特殊の物理・化学的な条件の下に限られているようである。その条件の一つとしてAs含有量が10⁻¹%の程度に存在することがあげられるが、それは充分な条件ではなく、その充分な条件を明らかにするのが今後に残されている研究課題である。

4.2 Cu

Enargiteと共生する黄鉄鉱が常に単純な八面体の小晶である現象から考えて、o面への選択的吸着がAsの形ではなく、Cu₆As₂S₃のenargiteの結晶格子をもつたものとして行われるのではないとも考えられる。そこ

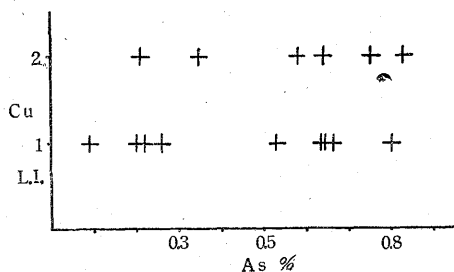


Fig. 6 Relation between Cu and As in pyrite from the Kambe mine. Any tendency can not be detected between them. 0(111) face of pyrite does not develop by means of adsorption of enargite particles. L.I. line intensity

で Cu の含有量について検討する必要がある。

第6図は神戸鉱山の場合について、As%とCu%との関係を示したものである。明らかに、As%とCu%との間、したがって0面の表面積比とCu%の間に比例関係は認められない。またCu%は半定量指数で2以下でありこれは0.0005%以下であることを示している。他の4鉱山の場合も神戸と同様の関係が認められる。ところで enargite 分子として吸着されるとすれば、As%, Cu%, 0面の表面積比の3者は正比例関係でなければならず、またAs%とCu%の割合は19.02:48.42の値を示さなければならない。観察された事実はこれとは全然異なっており、したがって enargite の結晶格子をもつたものとして吸着されている可能性は全くないと結論できる。

4.3 他の成分

5鉱山に共通に認められる成分はAs, Cu, Tiが重要なもので、ほかに僅かではあるがV, Biがある。Sbは鉱脈型鉱床(尾小屋・鶴峠)には全く認められない。Mnはむしろ鉱脈型鉱床の方にみいだされる。Geは花岡・神戸に極く僅かに認められ、Znは神戸以外には全てみいだされる。Agは尾小屋以外で認められた。神戸にはNi, Coの少量が認められ、Cr, Sn, In, Ga, Ma, Mo, Wは全ての産地で分光分析的には全く検出しえなかつた。

各産地別に主要な微量成分の含有量(半定量指数で示す)と0面の発達程度との関係を図示すると、第7(A)図から第7(E)図までが得られる。これらの図から各成分と0面の発達との関係を総括して第4表に示す。0面が発達するに伴って増加傾向を示すものを+, 減少するものを-, 無関係のものを0で表わしてある。第7図で明らかなように、各成分ともに同一程度の0面の発達をもつ数試料の間でも含有量にかなり著しい差が存在し逆に等しい含有量のものでも0面の発達程度にかなりの

Table 4 Relation between the content of each element and development of 0(111) face

loc.	Elements						
	Cu	Pb	Zn	Bi	Ti	Mn	As
Wanibuchi (A)	0	-	/	/	-	/	-
Hanaoka (A)	-	-	/	/	0	/	-
Kambe (B)	0	/	/	0	-	0	+
Ogoya (C)	+?	/	0	/	0	0	0
Udo (C)	0	-	-?	/	0	0	-?

According to the development of 0(111) face increase +, decrease -, foreign 0 (A) ... hydrothermal replacement dep. (Kuro-ko) (B) ... sericite-stibnite dep. (C) ... epithermal chalcopyrite-pyrite vein

差違が存在する。第4表はこうした個々の変動を度外視して全体的な傾向だけを示したものであるから、神戸鉱山のAsの場合と同程度の厳密さをもっているものではない。しかし第4表から各成分について次のような傾向をよみとることができる。

- (1) Mn, Bi, Znなどはほとんどの場合0面の発達とは無関係である。
 - (2) Pbは常に0面の発達に伴って減少している。
 - (3) Cuは0面の発達に伴って増加, 減少, 無関係の3種の傾向をもち一定でない。
 - (4) Tiは鱒淵・神戸で0面の発達に伴って減少傾向を示す。
- また各産地別にみると次の傾向がみられる。
- (1) 鱒淵・花岡・鶴峠ではどの成分も0か-の傾向を示し, +を示すものはない。
 - (2) 尾小屋ではCuのみが+の傾向を示し他の成分は全て0である。
 - (3) 神戸ではAsは+, Tiは-, 他は全て0である。

これらの関係はいくつかの重要な問題を含んでいる。すなわち、
 a) Pbについて定量的な再検討が必要であること。
 b) (1)で示されることから、0面の発達に影響を与えるのは単成分ではなくて、いくつかの成分が複合した形で行われるのではないかという疑問が生ずること。
 c) 鱒淵・花岡・鶴峠などでは八面体面ほど不純物が少なくなる傾向があること。殊にその傾向は hydrothermal replacement deposits のものにおいて著しい

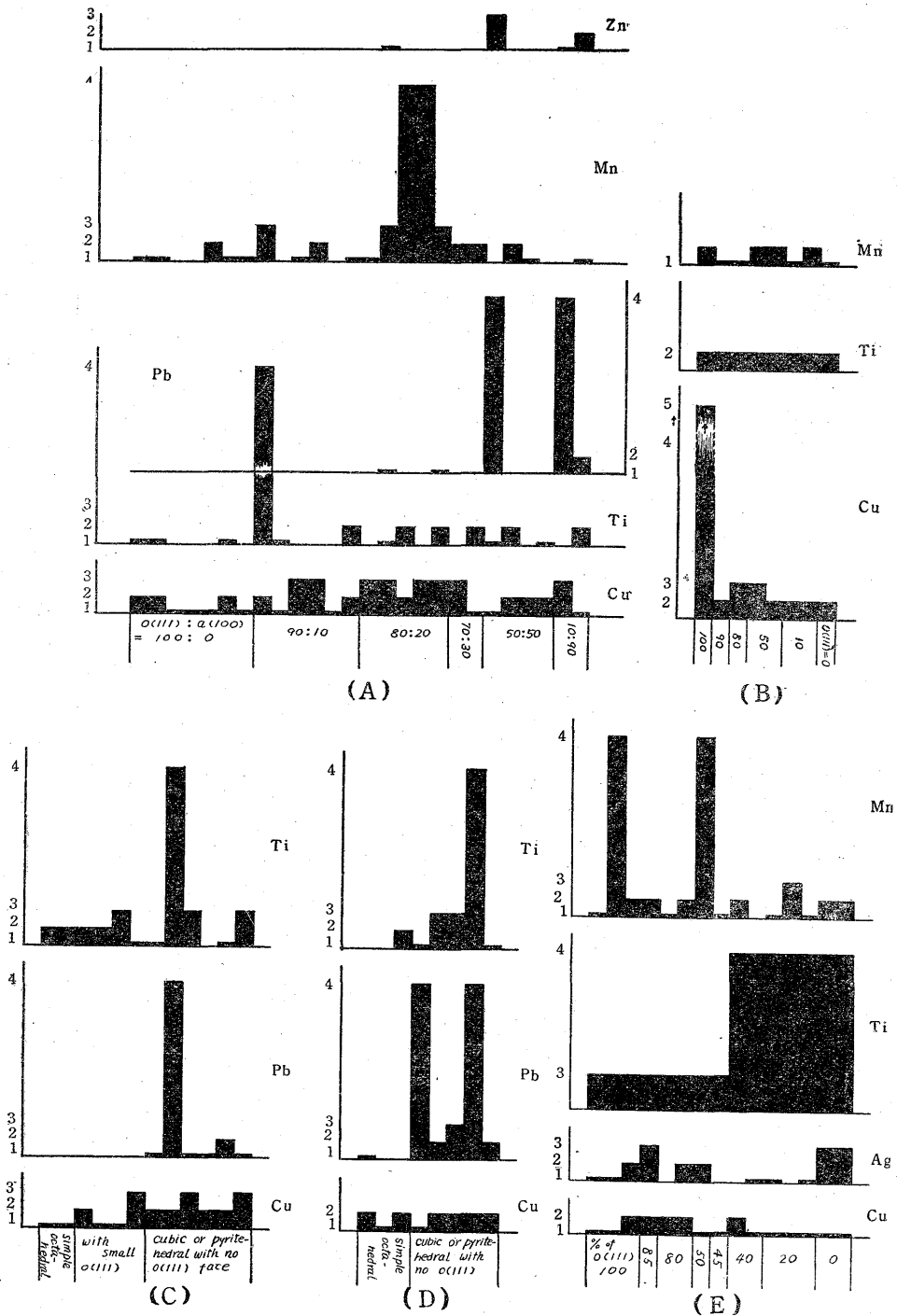


Fig. 7 Variation in amount of minor elements in pyrite according to the development of 0(111) face
 (A) Udo mine, Shimane Pref.
 (B) Ogoya mine, Ishikawa Pref.
 (C) Hanaoka mine, Akita Pref.
 (D) Wanibuchi mine, Shimane Pref.
 (E) Kambe mine, Nara Pref.

Number on vertical axis represents the order of line intensity

らしい。などの諸点である。

しかしながら、これら諸点は現在のデータのみにでは充分な解釈をすることは困難であり、今後検討すべき問題として残されている。

5. 結 語

5 鉱山の黄鉄鉱中の微量成分を分光分析法によつて検出し、それらの増減と黄鉄鉱のo面の発達との関係を検討した。その結果、なお幾多の問題点を残してはいるが次の諸関係を確かめることができた。

(1) As の存在は、他の一切の諸条件 (物理化学的な生成条件など) よりも強い影響をo面の発達に対して与えるものではありえない。

(2) しかし As はある特別な生成条件の下ではo面の発達を促進する働きをもっている (神戸鉱山の場合)。この作用は結晶格子をもつた粒子 (例えば硫砒銅鉱) の形で行われるのではなく As の形での吸着と考えられる。

(3) 他の多くの場合には、As と o 面の間は全く無関係であるか、神戸とは逆関係を示している。

(4) この差を生ずる原因の1つとして As の含有量の程度の違いが考えられるが、それは充分条件ではなく、生成条件の物理、化学的な相違のような他の条件も考えなければならない。

(5) 他の成分との関係についてはなお検討の余地がある。

従つて現段階では、As と黄鉄鉱のo面との関係に関する限り、adsorption 説については次のような考えをもっている。

“自然界の結晶にも adsorption 説で結晶の晶相変化を説明することができる場合がたしかに存在する。しかしそれはごく限られた物理、化学的な生成条件の下でだけ存在するもので、決して結晶化学者たちがいうように一般的な現象ではなく、従つて選択的吸着は晶相変化についての基本的な原因ではないと考えられる”。

黄鉄鉱のo面と As との関係についていえば、As が働きうる物理、化学的環境を明らかにするのが今後に残されている課題である。

(昭和29年5月稿)

文 献

- 1) Buckley, H. E.: Crystall Growth p. 339~387, 1951.
- 2) 砂川一郎: 方解石の晶相変化, 地質調査所報告, No. 155, 1953.
- 3) 砂川一郎: 所謂三角式黄銅鉱に就いて, 地質調査所月報, Vol. 2, No. 6, p. 7, 1951.
- 4) 砂川一郎: 鳥根県鱒淵鉱山別所坑石膏鉱体中に於ける黄鉄鉱の晶相変化に関する研究, 地質調査所月報, Vol. 2, No. 3, p. 1, 1951.
- 5) 砂川一郎: 神戸鉱山における黄鉄鉱の晶相変化について, 地質調査所月報, Vol. 3, No. 2, p. 21, 1952.
- 6) Desch, C. H.: The Chemistry of Solids, p. 51, 1934.
- 7) 4), 5) 等の砂川一郎の報告.
- 8) 林田志賀雄・牟田邦彦: 黄鉄鉱の晶癖と微量成分との関係について, 九州鉱山学会誌, Vol. 20, No. 8, p. 233.