

---

# Zn-Fe-Ga-S 系の相平衡研究

---

研究課題番号 09640573

平成9年度～平成10年度科学研究費補助金（基盤研究（C）（2））  
研究成果報告書

平成11年3月

研究代表者 上野 禎一

（福岡教育大学教育学部助教授）

## は し が き

本研究で扱うガリウムは、自然界では酸化鉱物、珪酸塩鉱物、硫化鉱物の中に存在している (Johan *et al.* 1983, Bernstein 1986)。ガリウムを主成分とする硫化鉱物としてガリット ( $\text{CuGaS}_2$ ) が挙げられるが、天然の鉱床では閃亜鉛鉱中への離溶鉱物としての報告がなされている (Strunz *et al.* 1958)。その他ガリウムは、レニエライトやゲルマナイトといったゲルマニウム鉱物中のゲルマニウムを置換して (Bernstein 1986)、又閃亜鉛鉱やウルツ鉱中の亜鉛、鉄を置換して (Sheka *et al.* 1966)、ジャロサイト中の鉄を置換して (Bernstein 1986) 存在している。隕石中の閃亜鉛鉱には、地球上のものより多くのガリウムが含まれていることは、隕石研究者の間で既に指摘されている。ガリウムは又、3価の元素でアルミニウムにイオン半径が近いので、珪酸塩鉱物中のアルミニウムを置換して生じていることもある。

ガリウムは、Ga-As系の高性能半導体、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{S}_4$  等のカソードルミネッセンス媒体、放射線検出器等のハイテク産業への貢献度が大きく、その他、低融点 ( $29.8^\circ\text{C}$ )、高沸点 ( $2,300^\circ\text{C}$ ) を利用しての高温温度計、スリップ性を生かしてのスキーワックスへの利用等がなされている。

本研究は、隕石中の閃亜鉛鉱にガリウムが最大 5.8 wt. % 含まれる (Nagahara & El Goresy 1984) ことに着目され、閃亜鉛鉱及びその多形相であるウルツ鉱にガリウムがどれだけ固溶できるかを調べることから始められた。その実験は筆者のトロント大学留学時代になされ、帰国後、その結果をまとめる一方、Ga-Fe-S系、Zn-Ga-S系、ZnS-FeS-GaS系の相平衡研究へと進展され、ついにZn-Fe-Ga-S四成分系の相平衡研究へと繋がっていった。

閃亜鉛鉱とウルツ鉱中へのガリウムの固溶度については、 $900^\circ\text{C}$  及び  $800^\circ\text{C}$  についてなされた合成実験の結果が、1991年のカナダ鉱物学会誌 29巻に公表されている。Ga-Fe-S系、Zn-Ga-S系の  $900^\circ\text{C}$  及び  $800^\circ\text{C}$  での合成相平衡実験の結果は、それぞれ、カナダ鉱物学会誌 32巻 (1994年)、33巻 (1995年) に公表されている。又、閃亜鉛鉱とウルツ鉱の相転移を主題とした  $900^\circ\text{C}$  及び  $800^\circ\text{C}$  での ZnS-FeS-GaS系の相平衡研究結果は1996年のカナダ鉱物学会誌 34巻に公表されている。

これらの研究結果を踏まえて、Zn-Fe-Ga-S四成分系の  $900^\circ\text{C}$  及び  $800^\circ\text{C}$  での相平衡研究結果をここにまとめるものである。

## 「研究組織」

研究代表者： 上野禎一（福岡教育大学教育学部助教授）

## 「研究経費」

平成 9 年度 2、400 千円

平成 10 年度 800 千円

---

計 3、200 千円

## 「研究発表」

### (1) 学会誌等

- Ueno, T. & Scott, S. D. : Solubility of gallium in sphalerite and wurtzite at 800°C and 900°C. *Canadian Mineralogist*, v.29, pp.143-148. (1991)
- Ueno, T. & Scott, S. D. : Phase relations in the system Ga-Fe-S at 900°C and 800°C. *Canadian Mineralogist*, v.32, pp.203-210. (1994)
- Ueno, T. & Scott, S. D. : Phase relations in the system Zn-Ga-S at 900°C and 800°C. *Canadian Mineralogist*, v.33, pp.129-136. (1995)
- Ueno, T., Scott, S. D. & Kojima, S. : Inversion between sphalerite-and wurtzite-type structures in the system Zn-Fe-Ga-S. *Canadian Mineralogist*, v.34, pp.949-958. (1996)

## (2) 口頭発表

- Ueno, T. & Scott, S. D. : Phase relations in the system Ga-Fe-S. Joint Annual Meeting of GAC-MAC-SEG, Toronto (1991)
- 上野禎一・ Scott, S. D. : Phase relations in the system Zn-Ga-S. 日本岩石鉱物鉱床学会、仙台 (1992)
- 上野禎一・ Scott, S. D. : New phase relations in the system Ga-Fe-S at 900°C and 800°C. 資源地質学会、東京 (1992)
- 上野禎一: 閃亜鉛鉱-ウルツ鉱の相転移について -Zn-Fe-Ga-S 系の場合-. 日本鉱物学会、東京 (1994)
- Ueno, T. & Scott, S. D. : Phase relations along the join ZnS-FeS-GaS at 900°C and 800°C. 16th General Meeting IMA, Pisa (1994)
- 上野禎一: 閃亜鉛鉱-ウルツ鉱の相転移について II -ZnS-FeS-GaS 系および  $(\text{ZnS})_{70}(\text{GaS})_{30}$  組成の場合-. 日本鉱物学会、大阪 (1995)
- 長崎克吉・ 上野禎一: Cu-Ga-S 系の相平衡 I - 500°C における相関係について-. 日本地質学会西日本支部例会、長崎 (1997)
- Ueno, T., Harada, T., Nakano, K., Nakatsuka, S. & Ito, S. : Phase equilibrium in the system Fe-Ni-S at 500°C and 400°C. GAC/MAC Annual Meeting, Ottawa (1997)
- 上野禎一: Zn-Ga-Fe-S 系の相平衡. 日本地質学会西日本支部例会、鹿児島 (1998)
- 上野禎一・ 中野一樹・ 原田貴之・ 山崎武: Fe-Ni-S 系の相関係 -とくに 500°C および 400°C における mss と pentlandite 固溶体について-. 資源地質学会、東京 (1998)
- Ueno, T. & Scott, S. D. : Phase equilibria in the system Zn-Fe-Ga-S at 900°C and 800°C. 17th General Meeting IMA, Toronto (1998)
- 上野禎一・ 長崎克吉・ 河上睦典・ 堀川知将: Cu-Ga-S 系の相平衡 II - 400°C における相関係について-. 日本鉱物学会、福岡 (1998)

# 「研究成果」

## 目 次

I. 序論	6
II. 試料と実験方法	8
1. 試料	8
2. 実験方法	8
(1) 合成法	8
(2) 反射顕微鏡	8
(3) X線粉末回折	9
(4) EPMA 分析	9
(5) 走査型電子顕微鏡	9
III. 実験結果	10
1. 閃亜鉛鉱及びウルツ鉱へのガリウムの固溶度	10
2. Ga-Fe-S 系の相関係	16
3. Zn-Ga-S 系の相関係	25
4. 閃亜鉛鉱とウルツ鉱の相転移及び ZnS-FeS-GaS 系の相関係	33
IV. Zn-Fe-Ga-S 系の相平衡	43
1. 900°Cでの相関係	43
2. 800°Cでの相関係	49
V. 謝辞	55
VI. 文献	55

# I. 序論

硫化鋳物の相平衡研究は、鋳物組合せや鋳石組織の研究から天然の金属鋳床の成因や生成条件を求め、鋳床の探査や開発に応用する鋳物岩石鋳床学分野だけではなく、金属鋳物組織や金属物質の安定関係・物理化学的特性等を研究する冶金学・金属学・精錬学や物性学分野への応用としても極めて重要な研究となっている。20世紀初頭より合成相平衡実験を主として様々な系について数多くのデータが蓄積され、それに基づいた多くの相平衡図が完成され、幅広い学問分野の研究、新素材の開発等に応用され、現代科学技術社会の基盤を構築してきている。中でも、Cu-Fe-S系・Fe-Ni-S系・Zn-Fe-S系は、金属鋳床の成因や生成条件及び隕石や地球内部物質を考える上で、三大金属-硫化物三成分系とも呼ぶべき最も基本的かつ重要な系で、莫大な数の研究者によりかなり詳細にその相平衡が明らかにされている。

Ga-S系の研究としては、Klemm & Vogel (1934) が、V字型シリカチューブを用いて元素から GaS を合成したのが最初である。その後、Rustamov & Mardakhaev (1964) が振動電気炉を用いて、又 Lieth *et al.* (1966, 1967) がシリカボートを用いて昇華法により GaS の合成に成功している。GaS の X線データは Hahn & Frank (1955b) 及び Wyckoff (1963) により得られ、Goodman *et al.* (1985) は GaS の三つの多形相： $\beta$ -GaS, HP-GaS,  $\epsilon$ -GaS を明らかにした。Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> に関しては、Hahn & Frank (1955a) により三つの多形相： $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> が報告され、この内、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の X線データが Goodyear *et al.* (1961) により明らかにされた。Ga-S系の相平衡図は、Lieth *et al.* (1966) により示され、GaS と Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の上限安定温度が、それぞれ 962℃ と 1090℃ であることが確認された。Zn-Ga-S系の研究としては Hahn *et al.* (1955) の Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ZnS join 上及び Gates & Edwards (1978) の ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-ZnGa<sub>8</sub>S<sub>13</sub> join 上、又 Ga-Fe-S系の研究としては Pardo *et al.* (1981) の Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS join 上の相平衡研究があるが、いずれも三成分を完全に解明したものにはなっていない。

本研究は、Cu-Fe-S系の相平衡研究を6年続けた筆者が、文部省在外研究員（長期甲、若手）としてトロント大学理学部に留学した際（昭和62年～63年）、硫化鋳物相平衡及び海洋底熱水鋳床の研究者で、Zn-Fe-S系の相平衡に詳しい S.D. Scott 教授との共同研究という形で、Zn-Fe-S系に Ga を加えた Zn-Fe-Ga-S系の相平衡研究ということで始められた。一年や二年で四成分系の相平衡を解明するのは不可能なので、隕石中の閃亜鉛鋳の Ga 含有量が高いということに着目し、手始めに閃亜鉛鋳及びその多形相であるウルツ鋳への Ga の固溶度を求める実験的研究から始められた。

その結果、予想以上に固溶することが判明した為、その後 Ga-Fe-S 系、Zn-Ga-S 系の相平衡を解明する目的へと研究が展開していった。Ga-Fe-S 系の相平衡研究においては、系中央部に Phase Z, Phase W, Phase X の三つの相を、又、Ga-Fe の合金相である Alloy Y を見いだした。このうち、Phase W は Pardo *et al.* (1981) の報告している  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$  相と思われるが、Phase Z, Phase X は新たに見いだされた相である。Zn-Ga-S 系の相平衡研究においては、系中央部に  $(\text{Zn}, \text{Ga})_{1-x}\text{S}$ , Phase V, Phase U の三つの固溶体相を見いだしている。 $(\text{Zn}, \text{Ga})_{1-x}\text{S}$  固溶体は閃亜鉛鉱又はウルツ鉱型構造をもつ相で、Phase V は Lowe-Ma (1990) の  $\text{ZnGa}_2\text{S}_4$  相、Phase U は Gates & Edwards (1978) の  $\text{ZnGa}_8\text{S}_{13}$  相に相当するものと思われる。 $(\text{Zn}, \text{Ga})_{1-x}\text{S}$  固溶体が閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型及びその両者の混合相になるということから、この両者の相転移関係を明らかにする必要性が生じ、これを主題とした ZnS-FeS-GaS 三成分系の相平衡研究へと繋がっていった。その結果、この両者の相転移温度はその化学組成に依存するという結論が導き出された。又、この三成分系の相平衡関係は、Zn-Fe-Ga-S 四成分系の相平衡関係を明らかにするための、基本的な基礎資料となった。

それでは以下に、ガリウムの閃亜鉛鉱及びウルツ鉱中への固溶量を求める実験的研究に端を発した Zn-Fe-Ga-S 四成分系の相平衡研究の結果を報告する。

## II. 試料と実験方法

### 1. 試料

市販（片山化学工業（株））の元素試薬である Zn（固形、純度：99.98%）、Fe（スポンジ状、純度：99.99%）、Ga（固形、純度：99.9999%）、S（結晶硫黄、純度：99.999%）と合成硫化鉱物 ZnS, FeS, GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> を合成相平衡実験の出発物質として用いた。ZnS は市販（トロントにて入手）のウルツ鉱型の白色粉末試薬で、FeS, GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は、今回の研究のためにそれぞれ、500℃、700℃、800℃で合成したものである。それらの合成法については Ueno & Scott (1991) に詳細に記載してある。ZnS, FeS, GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> はそれぞれ冷間埋込樹脂（丸本工業 NO.105）で固定後、カーボランダム（#150～#800）、アランダム（#1000）、アルミナ（#2000）で研磨し、仕上げにダイヤモンドペースト（3 μ, 1 μ）でルブリカント（青色）を滴下しながら研磨し、反射顕微鏡観察で均質であること、X線粉末回折法で単一相であること、又、EPMA で化学組成が目的組成であることを確認した。

### 2. 実験方法

#### (1) 合成法

600℃以上の合成にはシリカチューブを、又500℃以下の合成にはパイレックスガラスチューブを用い、元素試薬又は出発物質を電子天秤（ザルトリウス BP221S）にて精度0.1 mgまで秤量したものを、真空封入（ロータリーポンプ使用、10<sup>-3</sup> mmHg以下）して試料カプセル（径：1 cm, 長さ：約4 cm, 試料総量：約50 mg）とした。電気炉は九州熱昇製の小型管状横型炉を、又、温度調節にはチノー製のPID制御のデジタル指示調節計を用い、±1℃にコントロールした。合成物はice water-quenchingを行い、カプセルから取り出し、一部を樹脂で固めて研磨を行い、顕微鏡観察用試料及びEPMA分析用試料とした。又一部をメノー乳鉢で細粉とし、X線粉末回折法用試料とした。

#### (2) 反射顕微鏡

反射顕微鏡は、NikonのOPTIPHOT-POLを用い、100倍～400倍の倍率で、各相の結晶サイズ、結晶形態、反射光に対する性質（反射多色性、反射異方性、内部反射、研磨硬度等）、相組合せ及びexsolution texture, replacement等の組織についての観察を行った。ほとんどの試料についてスライドフィルム及びプリントフィルムでの写真撮影を行った。

### (3) X線粉末回折

MAC Science社製の回転対陰極型高出力X線粉末回折装置を用い、Ni-filtered CuK $\alpha$ 線（モノクロメーター使用）、40kV-100mA, scanning speed = 10° /min の条件で、内部標準にSi（純度：99.9999%,  $a = 5.4301 \text{ \AA}$ ）を使い、各試料のX線粉末データを得た。固溶体をもついくつかの相については、ユニックスの格子定数計算プログラム（RLC-3）を用いて最小二乗法により格子定数を算出し、EPMAによる組成分析データと共に組成と格子定数との関係を明らかにした。

### (4) EPMA 分析

日本電子社製のJEOL 50Aを使用し、加速電圧 25 kV, 試料電流 20 nA (MgO 上) の条件で、分光結晶にLIF, PETを用いて、各相の定量分析を行った。標準物質は、合成のZnS, FeS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, GaS, GaP及び元素のZn, Feを用いた。測定は、標準物質、試料とも10秒間5回行い、最大と最小をカットした3回の平均値を求め、その値を用いNEC 9801シリーズにて、ZAF補正計算を行った。分析精度は、 $\pm 0.1 \text{ wt. \%}$ である。一部の試料は、トロント大学のETEC電子線マイクロプローブ（EDX）により分析が行われた。

### (5) 走査型電子顕微鏡

比較的高温度で合成され、自形の結晶が得られた試料につき、イオンスパッタリングで金蒸着後、日本電子社製の走査型電子顕微鏡JSM-5200を使用し、加速電圧 15 kV, 作動距離 20 mm で、いくつかの合成相の主に2次電子像を観察し、結晶形態、結晶サイズ、表面組織等を調べた。代表的な相組合せを示す試料や結晶系の明瞭な相については写真撮影も行った。

### III. 実験結果

#### 1. 閃亜鉛鉱及びウルツ鉱へのガリウムの固溶度

隕石中の閃亜鉛鉱及びウルツ鉱中には地球上のものより多くのガリウムが含有されているという報告がなされている (Nagahara & El Goresy (1984), Woolum *et al.* (1984), Rambaldi *et al.* (1986) 等)。そこで、閃亜鉛鉱及びウルツ鉱中への最大ガリウム固溶度を求める合成による相平衡実験をまず行ってみた。三つの元素試薬 (Ga, Fe, S) 及び四つの合成硫化物 (ZnS, FeS, GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) を相平衡実験の出発物質として用いたが、このうち今回合成した GaS 及び Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の X 線粉末データをそれぞれ、Table 1, 2 に示す。Hahn & Frank (1955b) により GaS の X 線カメラ法によるデータが報告されているが、それと比較すると a 軸、c 軸とも小さい値を示している。又 Goodyear *et al.* (1961) により α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の X 線カメラ法によるデータが報告されているが、それと比較すると a 軸、b 軸、c 軸とも大きい値を示している。いずれも精度は向上しているので、より正しい値であると考えられる。GaS は六方晶系の薄板状結晶で、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は単斜晶系の多面体結晶であるが、SEM 像をそれぞれ Fig. 1 (a) 及び (b) に示す。GaS は肉眼では黄緑色をしているが、反射光下では灰色で内部反射色は黄色である。Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は肉眼では透明～白色で、反射光下では明灰色で内部反射色は白色である。

Table 3 に、900℃ 及び 800℃ での実験結果を示す。900℃ では 13 ~ 41 日間、800℃ では 26 ~ 56 日間加熱している。相組合せは反射顕微鏡及び X 線粉末回折法で決定している。Table 4 に、Alloy Y, pyrrhotite 及び sphalerite-wurtzite の EPMA による分析結果を示している。Alloy Y は鉄とガリウムの合金相で、この実験では Fe<sub>77.9</sub>Ga<sub>22.1</sub> ~ Fe<sub>72.0</sub>Ga<sub>28.0</sub> の固溶体領域を確認している。Table 5 に α-iron 及び Alloy Y の X 線粉末データを示す。Dasarathy (1964) により Fe<sub>70</sub>Ga<sub>30</sub> 組成の X 線データが示された。これは立方晶系として指数付けされているが、Alloy Y は正方晶系と考えたほうが妥当である。反射光下では α-iron に較べ、やや黄色味をおびた白色である。この実験で得た pyrrhotite はガリウムを含まないが、sphalerite-wurtzite はかなりガリウムを固溶する。Zn-Ga-S 系では、sphalerite 中に 900℃ で最大 24.9 at. %, 800℃ で最大 16.3 at. %, Zn-Fe-Ga-S 系では wurtzite 中に 900℃ で 21.4 at. % 以上、800℃ で 15.6 at. % 以上、sphalerite 中に 800℃ で 27.4 at. % 以上含む。Table 6 及び 7 にそれぞれ、ガリウムを含んだ sphalerite と wurtzite の X 線粉末データを示す。格子定数は両者ともガリウム含有量が増すに従い小さくなることがわかる。これはガリウムのイオン半径が亜鉛のそれに較べて小さいことと、ガリウムの固溶量が増すにつれ結晶内の空格子点の数が増すことに起因する。

TABLE 1. X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA FOR GaS

Hahn & Frank (1955b)			This study, T001-1		
d(Å)	I	hkl	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>calc</sub> (Å)	I
7.75	st(-)	002	7.75	7.73	59
3.875	st(-)	004	3.870	3.866	100
3.105	st	100	3.100	3.101	3
3.044	st	101	3.036	3.047	2
2.882	ss	102	2.876	2.878	1
2.661	m	103	2.653	2.657	2
2.583	s	006	2.576	2.577	17
2.423	s-m	104	2.419	2.419	1
2.194	m(+)	105	2.187	2.190	5
1.986	ss	106	1.9831	1.9820	1
1.938	sss	008	1.9333	1.9328	2
1.803	st(+)	107	1.7989	1.7992	11
1.793	st	110	1.7897	1.7905	7
1.746	ss(-)	112	1.7445	1.7443	1
1.644	-	108	1.6399	1.6403	1
1.627	s-m	114	1.6247	1.6247	1
1.552	ss(-)	200	1.5516	1.5506	1
1.550	-	0010	1.5465	1.5462	1
hex.			hex.		
a =	3.585 Å		a =	3.5810(7) Å	
c =	15.50 Å		c =	15.462(3) Å	

TABLE 2. X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA FOR  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Goodyear <i>et al.</i> (1961)			This study, T026		
d(Å)	I	hkl	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>calc</sub> (Å)	I
5.33	ms	110	5.34	5.33	20
4.77	m	200	4.775	4.769	16
4.73	w	111	4.732	4.728	7
3.515	w	311	3.519	3.518	5
3.488	wm	202	3.496	3.494	9
3.209	vs	020	3.215	3.211	64
3.010	s	402	3.014	3.013	100
2.844	wm	310	2.848	2.849	15
2.824	ms	112	2.830	2.828	25
2.742	wm	021	2.746	2.749	5
		220	2.663	2.663	4
2.654	w(b)				
		002	2.656	2.657	3
2.378	vw	400	2.384	2.384	1
2.359	vw	222	2.363	2.364	1
2.206	m	511	2.209	2.209	13
2.193	w	203	2.197	2.197	7
2.185	w	313	2.190	2.190	7
2.098	vw	602	2.103	2.102	3
2.085	wm	513	2.089	2.090	6
2.040	w		2.046		3
1.903	vw(b)				
1.884	vw		1.8868		2
1.851	vs		1.8533		29
1.824	w				
1.810	vw				
mono.			mono.		
a	=	12.637 Å	a	=	12.652(4) Å
b	=	6.41 <sub>1</sub> Å	b	=	6.421(3) Å
c	=	7.03 <sub>8</sub> Å	c	=	7.048(2) Å
β	=	131.07°	β	=	131.07(3)°

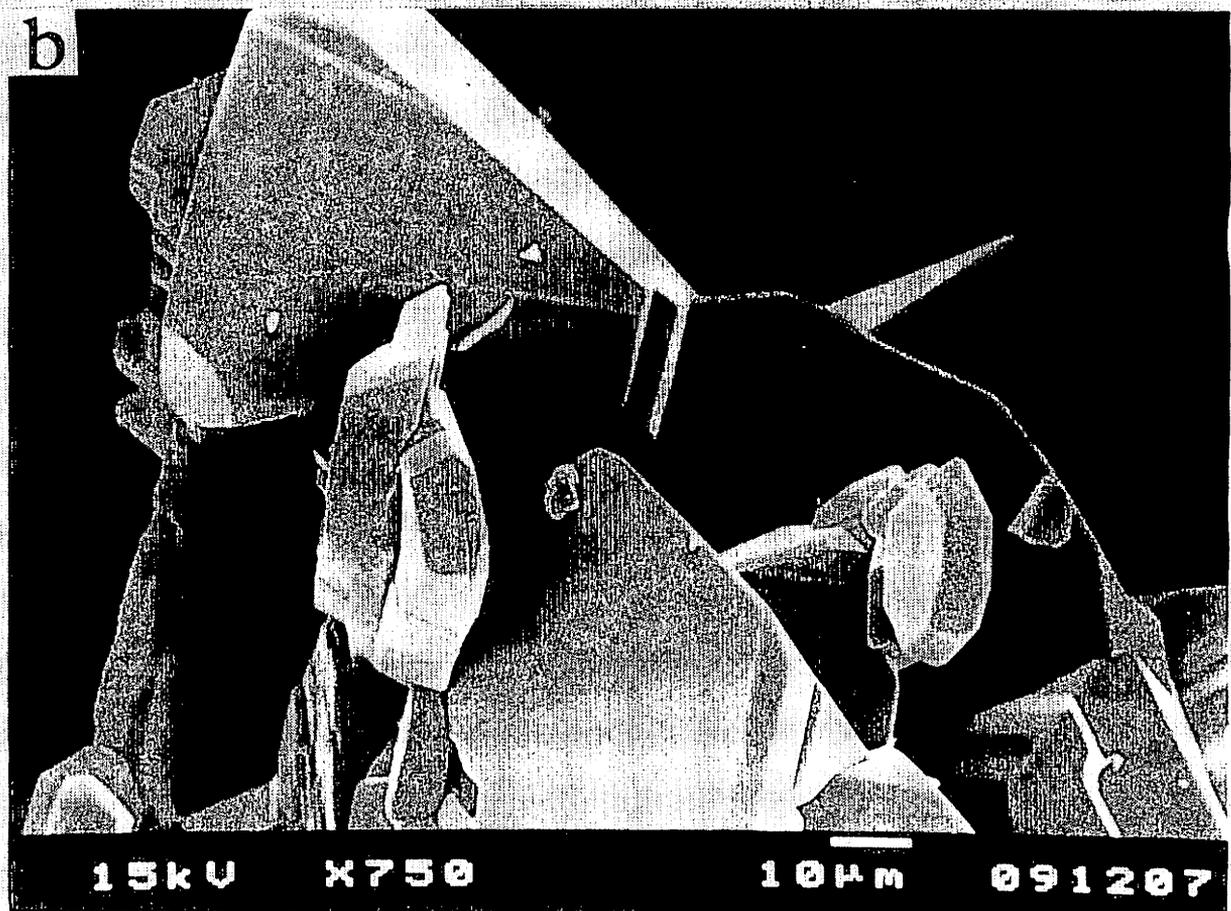
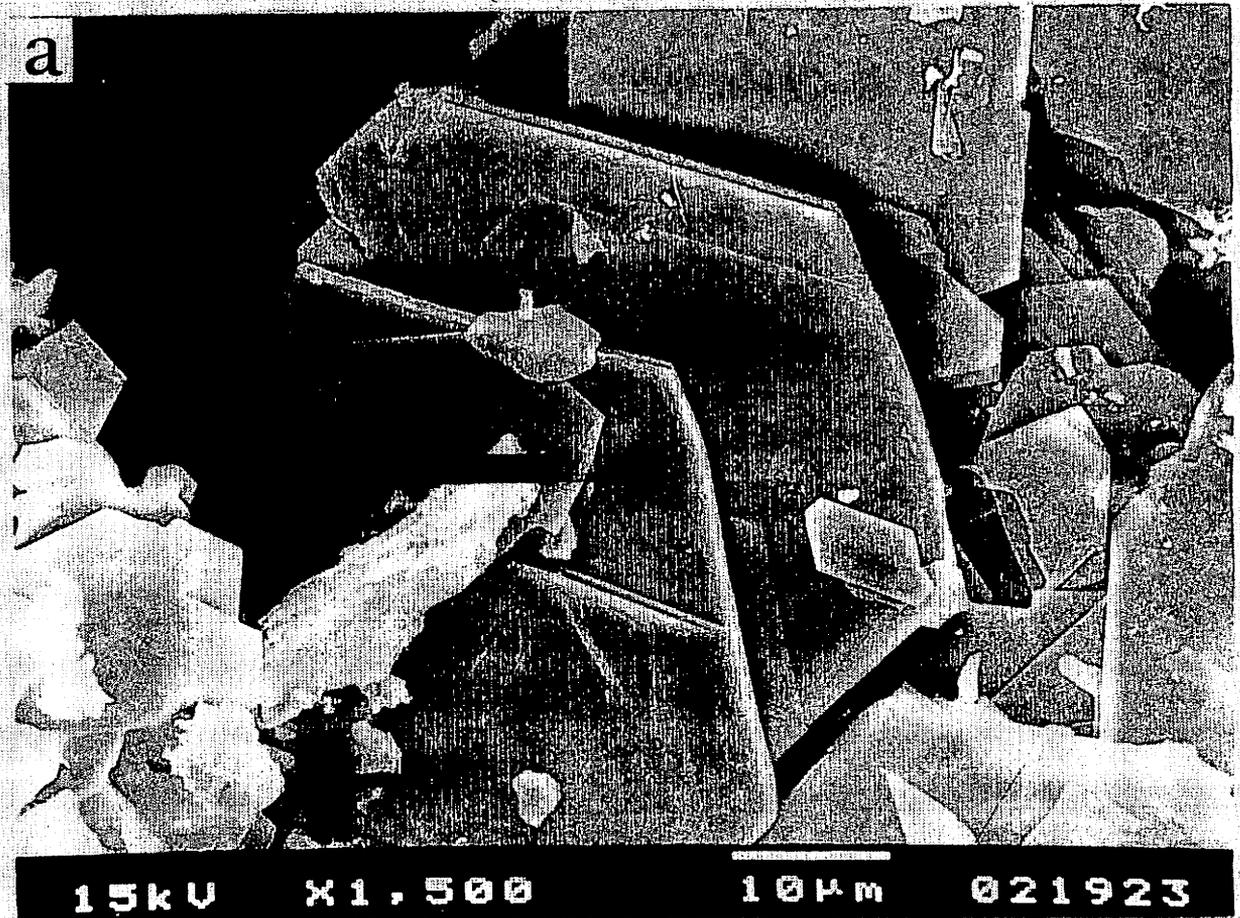


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) GaS and (b)  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

TABLE 3. EXPERIMENTAL RESULTS FOR THE SYSTEM Zn-Fe-Ga-S AT 900°C AND 800°C

Run no.	Temp. (°C)	Reactants	Bulk compositions (At. %)				Heating days	Products
			Zn	Fe	Ga	S		
T009	900	ZnS+GaS+2(FeS+Fe)	10.0	40.0	10.0	40.0	41	wz+po+Y
T022	900	ZnS+2GaS+2(FeS+Fe)	8.3	33.3	16.7	41.7	20	wz+Y
T039	900	ZnS+GaS+FeS	16.7	16.7	16.7	50.0	13	wz+Y
T033	900	ZnS+4GaS+2(FeS+Fe)	6.2	25.0	25.0	43.8	19	wz+Y
T027	900	ZnS+2GaS	16.7	0.0	33.3	50.0	22	sp+GaS+Ga
T010	800	ZnS+GaS+2(FeS+Fe)	10.0	40.0	10.0	40.0	56	wz+po+Y
T023	800	ZnS+2GaS+2(FeS+Fe)	8.3	33.3	16.7	41.7	34	wz+Y
T040	800	ZnS+GaS+FeS	16.7	16.7	16.7	50.0	29	wz+Y
T034	800	ZnS+4GaS+2(FeS+Fe)	6.2	25.0	25.0	43.8	26	sp+Y
T028	800	ZnS+2GaS	16.7	0.0	33.3	50.0	28	sp+GaS+Ga

wz: wurtzite, po: pyrrhotite, Y: alloy (Fe, Ga), sp: sphalerite

TABLE 4. CHEMICAL COMPOSITION OF ALLOY Y, PYRRHOTITE AND SPHALERITE-WURTZITE

Run no.	Temp. (°C)	Weight %					Atomic %			
		Zn	Fe	Ga	S	total	Zn	Fe	Ga	S
alloy Y										
T009	900	0.0	73.7	27.1	0.0	100.8	0.0	77.3	22.7	0.0
T022	900	0.0	69.3	29.2	0.0	98.5	0.0	74.8	25.2	0.0
T039	900	0.0	69.2	31.6	0.0	100.8	0.0	73.2	26.8	0.0
T033	900	0.0	67.1	32.7	0.0	99.8	0.0	72.0	28.0	0.0
T010	800	0.0	73.8	26.1	0.0	99.9	0.0	77.9	22.1	0.0
T023	800	0.0	72.6	26.3	0.0	98.9	0.0	77.5	22.5	0.0
T040	800	0.0	69.4	28.1	0.0	97.5	0.0	75.5	24.5	0.0
T034	800	0.0	70.3	31.0	0.0	101.3	0.0	73.9	26.1	0.0
pyrrhotite										
T009	900	0.0	63.7	0.0	36.6	100.3	0.0	50.0	0.0	50.0
T010	800	0.0	63.2	0.0	36.6	99.8	0.0	49.8	0.0	50.2
sphalerite-wurtzite										
T009(wz)	900	18.6	34.2	10.9	37.8	101.5	12.7	27.4	7.1	52.8
T022(wz)	900	16.1	23.2	23.1	37.0	99.4	11.5	19.3	15.4	53.8
T039(wz)	900	25.0	16.1	22.0	37.0	100.1	17.9	13.5	14.7	53.9
T033(wz)	900	11.4	17.5	32.0	38.3	99.1	8.2	14.6	21.4	55.8
T027(sp)	900	27.6	0.0	36.6	36.9	101.1	20.1	0.0	24.9	55.0
T010(wz)	800	21.0	34.2	6.9	36.5	98.5	14.8	28.2	4.5	52.5
T023(wz)	800	15.6	22.6	23.5	37.8	99.5	11.1	18.7	15.6	54.6
T040(wz)	800	25.4	15.3	21.9	36.9	99.5	18.2	12.9	14.8	54.1
T034(sp)	800	10.9	8.8	40.2	38.6	98.5	7.9	7.5	27.4	57.2
T028(sp)	800	40.3	0.0	23.8	36.3	100.4	29.5	0.0	16.3	54.2

TABLE 5. X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA FOR  $\alpha$ -IRON AND ALLOY Y

1. $\alpha$ -iron			2. alloy, Fe <sub>70</sub> Ga <sub>30</sub>			3. alloy, Fe <sub>77.9</sub> Ga <sub>22.1</sub>							
d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	hkl	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>calc</sub> (Å)	I	hkl				
2.0268	100	110	3.7000	w	100	2.148	2.144	100	112				
			2.5903	w	110								
			2.1210	vwS	111					2.054	2.056	88	103
			1.8384	vS	200					1.8594	1.8602	96	200
			1.6457	vw	210								
1.4332	20	200	1.5080	vvw	211	1.3153	1.3154	85	220				
			1.3010	S	220					1.2394	1.2394	74	222
			1.2280	vvw	221								
1.1702	30	211	1.1664	vvw	310								

cubic  $a = 2.8664 \text{ \AA}$       cubic  $a = 3.6834 \text{ \AA}$       tetragonal  $a = 3.720(1) \text{ \AA}$   
 $c = 7.40(1) \text{ \AA}$

1: PDF 6-0696, 2: Dasarathy (1964), 3: this study T010

TABLE 6. X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA FOR SPHALERITE

PDF 5-566			T026		T027		T034	
Ga content			16.3 at. %		24.9 at. %		27.4 at. %	
d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
3.123	100	111	3.070	100	3.044	100	3.037	100
2.705	10	200	2.656	2	2.641	4	2.627	1
1.912	51	220	1.8785	43	1.8648	40	1.8570	44
$a = 5.4060 \text{ \AA}$			5.313(1) $\text{ \AA}$		5.276(2) $\text{ \AA}$		5.253(2) $\text{ \AA}$	

TABLE 7. X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA FOR WURTZITE

PDF 5-492			T009		T022		T039		T033	
Ga content			7.1 at. %		16.3 at. %		24.9 at. %		27.4 at. %	
d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
3.309	100	100	3.300	100	3.273	100	3.271	100	3.255	98
3.128	86	002	3.115	77	3.087	83	3.087	75	3.066	100
2.925	84	101	2.918	68	2.891	80	2.889	82	2.873	68
2.273	29	102	2.267	33	2.245	40	2.245	40	2.232	32
1.911	74	110	1.9085	62	1.8901	66	1.8895	79	1.8777	92
1.764	52	103	1.7592	58	1.7433	63	1.7433	71	1.7323	67
$a = 3.820 \text{ \AA}$			3.816(1) $\text{ \AA}$		3.780(1) $\text{ \AA}$		3.778(1) $\text{ \AA}$		3.756(1) $\text{ \AA}$	
$c = 6.260 \text{ \AA}$			6.233(2) $\text{ \AA}$		6.177(2) $\text{ \AA}$		6.178(2) $\text{ \AA}$		6.140(2) $\text{ \AA}$	

## 2. Ga-Fe-S 系の相関係

Table 8 に 900℃ 及び 800℃ での Ga-Fe-S 系の相平衡実験の結果を示す。反応物は合成された FeS, GaS 及び元素の Ga, Fe, S であり、加熱期間は、900℃ で 20 ~ 24 日間、800℃ で 33 ~ 62 日間である。生成物は反射顕微鏡、X線粉末回折法にて同定された。Table 9 に各相の EPMA による分析結果を示す。

GaS はほぼ定比組成を示すが、Fe を両温度で最大、0.1 at. % 程固溶する非常に小さな固溶体領域をもつ。Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> もほぼ定比組成を示すが、Fe を最大、900℃ で 1.8 at. %, 800℃ で 1.0 at. % 程固溶する小さな固溶体領域をもつ。

系中央部に三つの相：Phase Z, Phase W, Phase X が存在している。Phase Z は、900℃ では Ga<sub>37.7</sub>Fe<sub>3.4</sub>S<sub>58.9</sub> ~ Ga<sub>28.0</sub>Fe<sub>13.7</sub>S<sub>58.3</sub>, 800℃ では Ga<sub>35.9</sub>Fe<sub>4.2</sub>S<sub>59.9</sub> ~ Ga<sub>28.4</sub>Fe<sub>13.9</sub>S<sub>57.7</sub> の範囲に固溶体領域をもつ。Table 10 に Phase Z の X線粉末回折データを示すが、これをみる限り Phase Z は sphalerite と同じ構造を示す。Ga のイオン半径 (Ga<sup>3+</sup>; 0.59 Å (4配位), 0.62 Å (6配位)) は、Zn のイオン半径 (Zn<sup>2+</sup>; 0.71 Å (4配位), 0.74 Å (6配位)) に較べるとかなり小さいので格子定数は sphalerite に較べ小さく、又 Fe のイオン半径 (Fe<sup>2+</sup>; 0.74 Å (6配位); Fe<sup>3+</sup>; 0.64 Å (6配位)) と較べても小さいので、Ga の含有量が増すとさらに小さくなる。すなわち、ZnS 組成の sphalerite の a 軸は 5.4060 Å であるが、Phase Z の場合、28.0 at. % Ga で、a = 5.262 Å で、37.7 at. % Ga では a = 5.219 Å とかなり小さくなるのが Table 10 よりわかる。Phase Z は反射光下では灰色で sphalerite に類似するが、Ga に富むものは内部反射色がオレンジ~赤色で純粋の sphalerite とは異なる。Fig. 2 (a) に Phase Z の走査型電子顕微鏡による SEM 像を示す。正四面体の大変美しい結晶が多く、表面にチーズみたいに穴が多く空いているのが特徴である。

Phase W は、両温度で非常に小さい固溶体領域をもつが、ほぼ定比組成 Ga<sub>12</sub>Fe<sub>9</sub>S<sub>29</sub> を示す。Table 11 に Phase W の X線粉末回折データを示す。六方晶系で a = 3.681 Å, c = 12.155 Å の格子定数をもつ。Pardo *et al.* (1981) の FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 相と比較すると、a, c 軸とも長さが大きく、化学組成も Fe, S が多く、Ga が少ない為かなり異なる。六方晶系の結晶と思われ、Fig. 2 (b) に SEM 像を示す。六方晶系なので、六角板状の結晶がほとんどである。Phase W は反射光下では暗灰色で、暗灰色から黄白色の強い反射異方性が見られる。

Phase X も両温度で非常に小さい固溶体領域をもつが、ほぼ定比組成 Ga<sub>21</sub>Fe<sub>22</sub>S<sub>57</sub> を示す。Table 11 に Phase X の X線粉末回折データを示す。正方晶系として指数付けを行い、格子定数 a = 6.300 Å, c = 15.003 Å が求められた。この相に相当するものは、まだ天然試料でも合成試料でも報告されていない。Phase X は反射光下では茶灰色から白灰色の反射多色性と、暗灰色から灰白色の強い反射異方性を示す。針状及び剣状結晶が多いが、Fig. 3 (a) に走査型電子顕微鏡による SEM 像を示す。これをみる限り、単斜晶系の可能性もあるので、今後 X線回折データをさらに吟味してみる必要があると思われる。

両温度で、Fe-S join 上には pyrrhotite が、又 Fe-Ga join 上には  $\alpha$ -iron, Alloy Y, Ga-liquid が存在している。Pyrrhotite は、Kullerud & Yoder (1959) 及び Kullerud (1967) 等により、900℃では  $\text{FeS} \sim \text{Fe}_{43.7}\text{S}_{56.3}$ , 800℃では  $\text{FeS} \sim \text{Fe}_{44.2}\text{S}_{55.8}$  の範囲に固溶体領域をもつことが明らかにされているが、Ga-Fe-S 三成分系ではガリウムを900℃で最大0.5 at.%, 800℃で最大0.4 at.%程含む。Alpha-iron は、Ga-Fe-S 三成分系では、ガリウムを900℃で最大18.0 at.%, 800℃で最大10.1 at.%程含む固溶体を形成していることがわかった。Fig. 3 (b) に  $\alpha$ -iron の多面体結晶の走査型電子顕微鏡によるSEM像を示す。Kroll (1932) によりガリウムは鉄と容易に合金を作るとされ、Dasarathy (1964) により  $\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$  組成の立方晶系相が報告されているが、今回の相平衡実験により900℃では  $\text{Ga}_{73.5}\text{Fe}_{26.3}\text{S}_{0.2} \sim \text{Ga}_{22.7}\text{Fe}_{77.1}\text{S}_{0.2}$ , 800℃では  $\text{Ga}_{57.6}\text{Fe}_{42.2}\text{S}_{0.2} \sim \text{Ga}_{24.0}\text{Fe}_{75.7}\text{S}_{0.3}$  の範囲に固溶体領域をもつ正方晶系相があることが判明し、これをAlloy Yと命名した。Dasarathy (1964) の  $\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$  組成の相は、この固溶体領域に含まれる。このほか、鉄を900℃で最大1.7 at.%, 800℃で最大1.1 at.%程含む Gallium liquid も存在している。

以上の実験結果より Ga-Fe-S 三成分系の相平衡図を描くと、900℃では Fig. 4、800℃では Fig. 5 の様になる。両者を比較すると、基本的には類似しているが Phase Z, Alloy Y,  $\alpha$ -iron, pyrrhotite の四つの固溶体領域が、900℃では800℃に較べて拡大している。11個の univariant assemblage が存在するがそれらは以下の通りである。

Ga+GaS+Alloy Y, GaS+Alloy Y+Phase Z, Phase Z+Alloy Y+Phase X, Phase X+Alloy Y+Po. s.s., Po. s.s.+Alloy Y+ $\alpha$ -iron, Po. s.s.+Phase X+Phase W, Phase W+Po. s.s.+S, S+Phase Z+Phase W, S+Phase Z+ $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ +GaS+Phase Z 及び Phase Z+Phase X+Phase W.

天然では、Ga-Fe-S 三成分系としてはまだ磁硫鉄鉱、自然鉄、硫黄しか見いだされていないが、今後隕石の分析研究等が進展すれば、Ga-Fe-S 系の他の鉱物相が報告される可能性は十分に考えられる。又、Phase Z, Phase X, Phase W, Alloy Yについては、今後熱水合成法等により大型の単結晶が得られれば、X線単結晶データはじめ、その他の物性が測定され、特に優れた物性を示す場合には新素材として開発されることが予想される。

TABLE 8. EXPERIMENTAL RESULTS FOR THE Ga-Fe-S SYSTEM AT 900°C AND 800°C

Run no.	Temp.(°C)	Reactants	Bulk compositions (At. %)			Heating days	Products
			Ga	Fe	S		
T050	900	GaS+FeS	25.0	25.0	50.0	24	X+Z+Y
T064	900	9GaS+FeS	45.0	5.0	50.0	21	GaS+Z+Y
T065	900	7GaS+3FeS	35.0	15.0	50.0	21	GaS+Z+Y
T066	900	3GaS+7FeS	15.0	35.0	50.0	21	X+Po+Y
T067	900	GaS+9FeS	5.0	45.0	50.0	21	X+Po+Y
T078	900	6GaS+FeS+6S	30.0	5.0	65.0	24	Z+S
T079	900	4GaS+3FeS+6S	20.0	15.0	65.0	24	W+S
T080	900	2GaS+5FeS+6S	10.0	25.0	65.0	24	W+Po+S
T082	900	3GaS+3FeS+8Ga	55.0	15.0	30.0	24	GaS+Y
T083	900	GaS+5FeS+8Ga	5.0	65.0	30.0	24	$\alpha$ +Po
T102	900	GaS+FeS+6Ga	70.0	10.0	20.0	23	GaS+Ga+Y
T103	900	GaS+FeS+6Fe	10.0	70.0	20.0	23	$\alpha$ +Y+Po
T104	900	5GaS+3FeS+4S	25.0	15.0	60.0	23	W+Z+S
T108	900	2GaS+3FeS+10Fe	10.0	65.0	25.0	21	Po+ $\alpha$ +Y
T113	900	20GaS+FeS+8S	40.0	2.0	58.0	20	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Z+GaS
T126	900	33GaS+2FeS+30S	33.0	2.0	65.0	20	Z+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S
T059	800	9GaS+FeS	45.0	5.0	50.0	33	GaS+Z+Y
T060	800	7GaS+3FeS	35.0	15.0	50.0	33	GaS+Z+Y
T061	800	3GaS+7FeS	15.0	35.0	50.0	33	X+Po+Y
T062	800	GaS+9FeS	5.0	45.0	50.0	33	X+Po+Y
T084	800	6GaS+FeS+6S	30.0	5.0	65.0	62	Z+S
T085	800	4GaS+3FeS+6S	20.0	15.0	65.0	62	W+S
T086	800	2GaS+5FeS+6S	10.0	25.0	65.0	62	W+Po+S
T087	800	3GaS+3FeS+8Ga	55.0	15.0	30.0	62	GaS+Y+Ga
T088	800	GaS+5FeS+8Fe	5.0	65.0	30.0	62	Po+ $\alpha$ +Y
T127	800	20GaS+FeS+8S	40.0	2.0	58.0	40	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Z+GaS
T128	800	33GaS+2FeS+30S	33.0	2.0	65.0	40	Z+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S

X:Phase X, Y:Alloy Y, Z:Phase Z, W:Phase W, Po:Pyrrhotite,  $\alpha$ : $\alpha$ -iron, S:sulfur-liquid, Ga:gallium-liquid

TABLE 9. CHEMICAL COMPOSITIONS OF PHASES IN THE Ga-Fe-S SYSTEM

Run no.	Temp.(°C)	Weight %				Atomic %		
		Ga	Fe	S	Total	Ga	Fe	S
GaS solid solution								
T064	900	68.4	0.1	31.5	100.0	49.9	0.1	50.0
T082	900	67.8	0.0	31.2	99.0	50.0	0.0	50.0
T102	900	68.6	0.0	31.6	100.2	50.0	0.0	50.0
T059	800	67.7	0.1	31.6	99.4	49.6	0.1	50.3
T087	800	68.4	0.1	31.8	100.3	49.7	0.1	50.2
Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> solid solution								
T113	900	57.0	2.1	40.2	99.3	38.8	1.8	59.4
T127	800	57.1	1.2	40.2	98.5	39.1	1.0	59.9
Phase Z								
T065	900	42.5	16.5	40.7	99.7	28.0	13.6	58.4
T050	900	42.7	16.7	40.9	100.3	28.0	13.7	58.3
T078	900	51.6	6.2	41.0	98.8	34.8	5.2	60.0
T113	900	55.9	4.0	40.2	100.1	37.7	3.4	58.9
T126	900	54.8	4.4	39.6	98.8	37.4	3.8	58.8
T084	800	51.8	6.4	40.9	99.1	34.8	5.4	59.8
T060	800	43.0	16.7	40.2	99.9	28.4	13.8	57.8
T051	800	43.1	16.9	40.3	100.3	28.4	13.9	57.7
T127	800	53.9	5.0	41.4	100.3	35.9	4.2	59.9
T128	800	53.1	5.2	41.1	99.4	35.6	4.4	60.0
Phase W								
T079	900	37.8	22.3	41.3	101.4	24.3	17.9	57.8
T080	900	37.7	22.4	41.4	101.5	24.2	18.0	57.8
T104	900	38.4	20.8	40.8	100.0	25.1	17.0	57.9
T085	800	36.3	22.4	40.9	99.6	23.7	18.3	58.1
T086	800	36.4	22.5	40.8	99.7	23.8	18.3	57.9
Phase X								
T050	900	32.6	27.4	40.3	100.3	21.1	22.2	56.7
T066	900	32.3	27.5	40.6	100.4	20.9	22.1	57.0
T051	800	32.7	26.9	40.3	99.9	21.3	21.8	56.9
T061	800	32.3	27.0	40.5	99.8	21.0	21.8	57.2
Pyrrhotite solid solution								
T066	900	0.8	61.7	35.9	98.4	0.5	49.4	50.1
T080	900	0.6	59.5	40.0	100.1	0.4	45.9	53.7
T083	900	0.2	64.1	36.7	101.0	0.1	50.0	49.9
T103	900	0.1	63.7	36.5	100.3	0.1	50.0	49.9
T061	800	0.7	61.8	36.2	98.7	0.4	49.3	50.3
T086	800	0.5	59.7	39.8	100.0	0.3	46.1	53.6
T088	800	0.0	63.7	36.7	100.4	0.0	49.9	50.1
Alloy Y								
T050	900	30.1	69.8	0.2	100.1	25.6	74.1	0.3
T064	900	34.6	65.0	0.1	99.7	29.8	70.0	0.2
T066	900	27.0	73.6	0.1	100.7	22.7	77.1	0.2
T082	900	69.5	29.7	0.1	99.3	65.2	34.7	0.1
T102	900	77.3	22.4	0.1	99.9	73.5	26.3	0.2
T051	800	30.2	69.6	0.1	99.9	25.7	74.1	0.2
T059	800	32.6	66.3	0.1	99.0	28.2	71.6	0.2
T062	800	28.2	71.2	0.2	99.6	24.0	75.7	0.3
T087	800	62.4	36.7	0.1	99.2	57.6	42.2	0.2
α-iron								
T103	900	17.3	81.5	0.0	98.8	14.5	85.5	0.0
T108	900	21.5	78.4	0.0	99.9	18.0	82.0	0.0
T088	800	12.2	87.3	0.0	99.5	10.1	89.9	0.0
Gallium liquid								
T102	900	98.2	1.4	0.0	99.6	98.3	1.7	0.0
T087	800	98.3	0.7	0.1	99.3	98.7	1.1	0.2

TABLE 10. X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA FOR SPHALERITE AND PHASE Z

1 Sphalerite			2 Phase Z			3 Phase Z		
d(Å)	I	hkl	dobs(Å)	dcalc(Å)	I	dobs(Å)	dcalc(Å)	I
3.123	100	111	3.039	3.038	100	3.020	3.014	100
2.705	10	200	2.629	2.631	1	2.612	2.610	2
1.912	51	220	1.8586	1.8601	26	1.8460	1.8454	46
1.633	30	311	1.5870	1.5863	9	1.5730	1.5737	16
a=5.4060 Å			a=5.262(2) Å			a=5.219(2) Å		

1: JCPDS card 5-566, ZnS  
 2: T050: Fe<sub>13.7</sub>Ga<sub>28.0</sub>S<sub>58.3</sub>  
 3: T113: Fe<sub>3.4</sub>Ga<sub>37.7</sub>S<sub>58.9</sub>

TABLE 11. X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA FOR PHASE X, PHASE W AND FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

1 Phase X				2 Phase W				3 FeGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>		
dobs(Å)	dcalc(Å)	I	hkl	dobs(Å)	dcalc(Å)	I	hkl	d(Å)	I	hkl
14.9	15.0	22	001	12.2	12.2	4	001			
7.49	7.50	8	002	6.10	6.08	12	002	6.05	38	002
5.00	5.00	38	003	4.080	4.052	100	003	4.021	13	003
3.753	3.751	100	004							
3.144	3.150	5	200	3.200	3.188	6	100	3.179	25	100
2.997	3.001	3	005	3.090	3.084	24	101	3.075	100	101
2.766	2.769	6	211	2.830	2.823	20	102			
2.501	2.501	10	006	2.510	2.506	5	103	2.493	25	103
2.263		4		2.438	2.431	9	005	2.416	25	005
2.250	2.253	2	214	2.204	2.200	22	104	2.186	63	104
2.142	2.143	2	007	1.9356	1.9331	16	105	1.9230	63	105
1.8337	1.8324	7	304	1.8420	1.8407	23	110	1.8340	63	110
				1.7636	1.7617	1	112			
1.7211	1.7206	4	305	1.7368	1.7364	5	007	1.7270	25	007
				1.7098	1.7098	29	106	1.7010	100	106
1.6667	1.6670	6	009	1.6762	1.6758	10	113	1.6690	63	113
				1.5806	1.5805	3	201	1.5750	25	201
				1.5413	1.5419	2	202	1.5370	25	202
1.5007	1.5003	5	0010	1.5180	1.5193	1	008	1.5090	25	008
				1.4826	1.4834	1	203	1.4780	25	203
				1.4662	1.4675	2	115			
				1.4109	1.4116	3	204			
tetragonal: a= 6.300(2)Å c=15.003(3)Å				hexagonal: a= 3.681(1)Å c=12.155(5)Å				hexagonal: a= 3.669Å c=12.079Å		

1: This study, T051 Ga<sub>21.3</sub>Fe<sub>21.8</sub>S<sub>56.9</sub>  
 2: This study, T104 Ga<sub>25.1</sub>Fe<sub>17.0</sub>S<sub>57.9</sub>  
 3: Pardo *et al.* (1981), JCPDS card 35-1290, Ga<sub>28.6</sub>Fe<sub>14.3</sub>S<sub>57.1</sub>

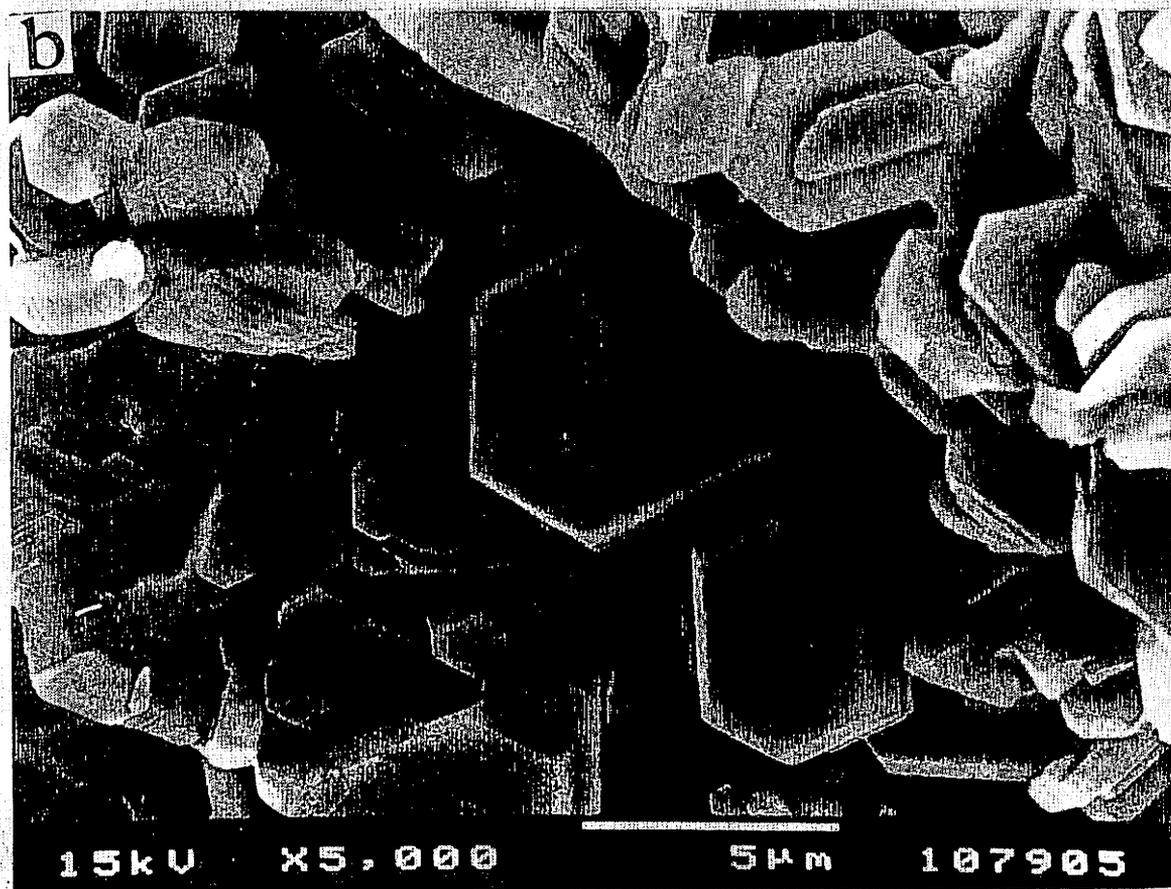
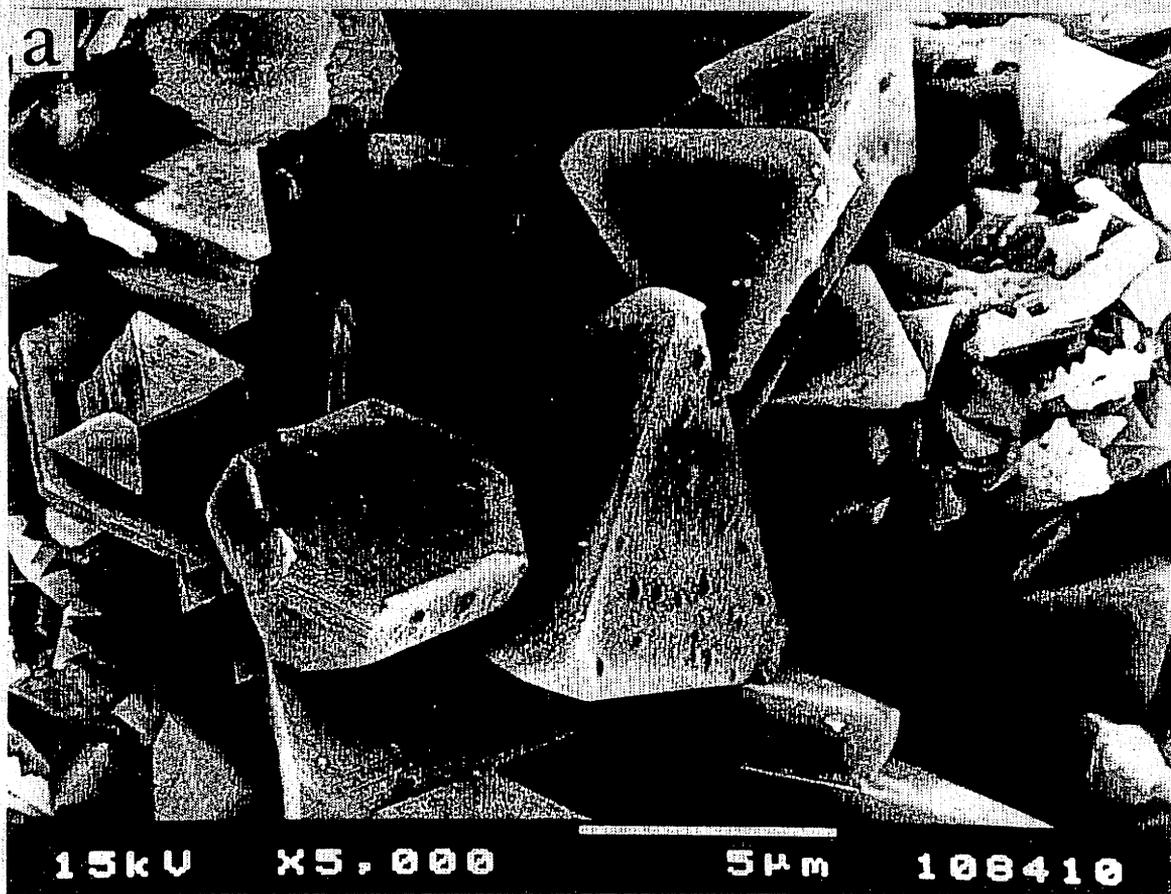


Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) Phase Z and (b) Phase W.

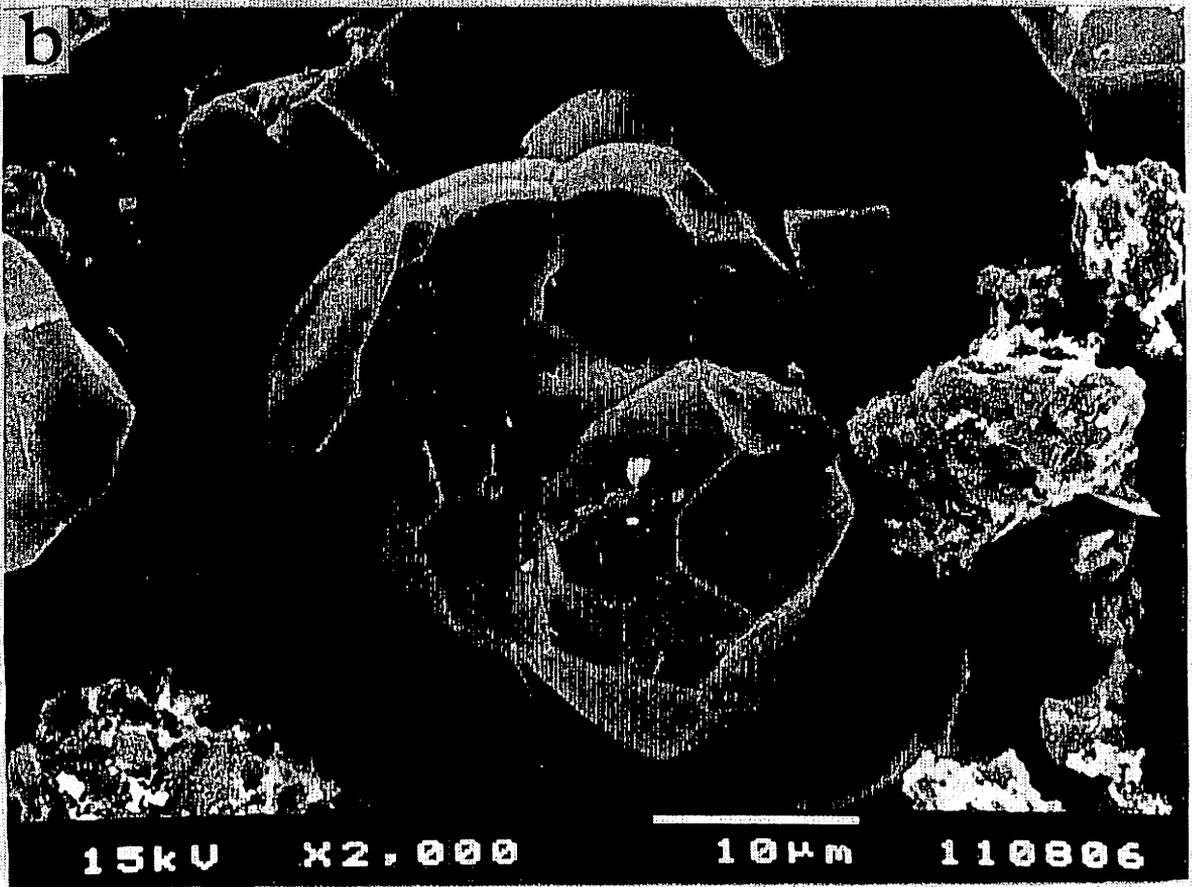
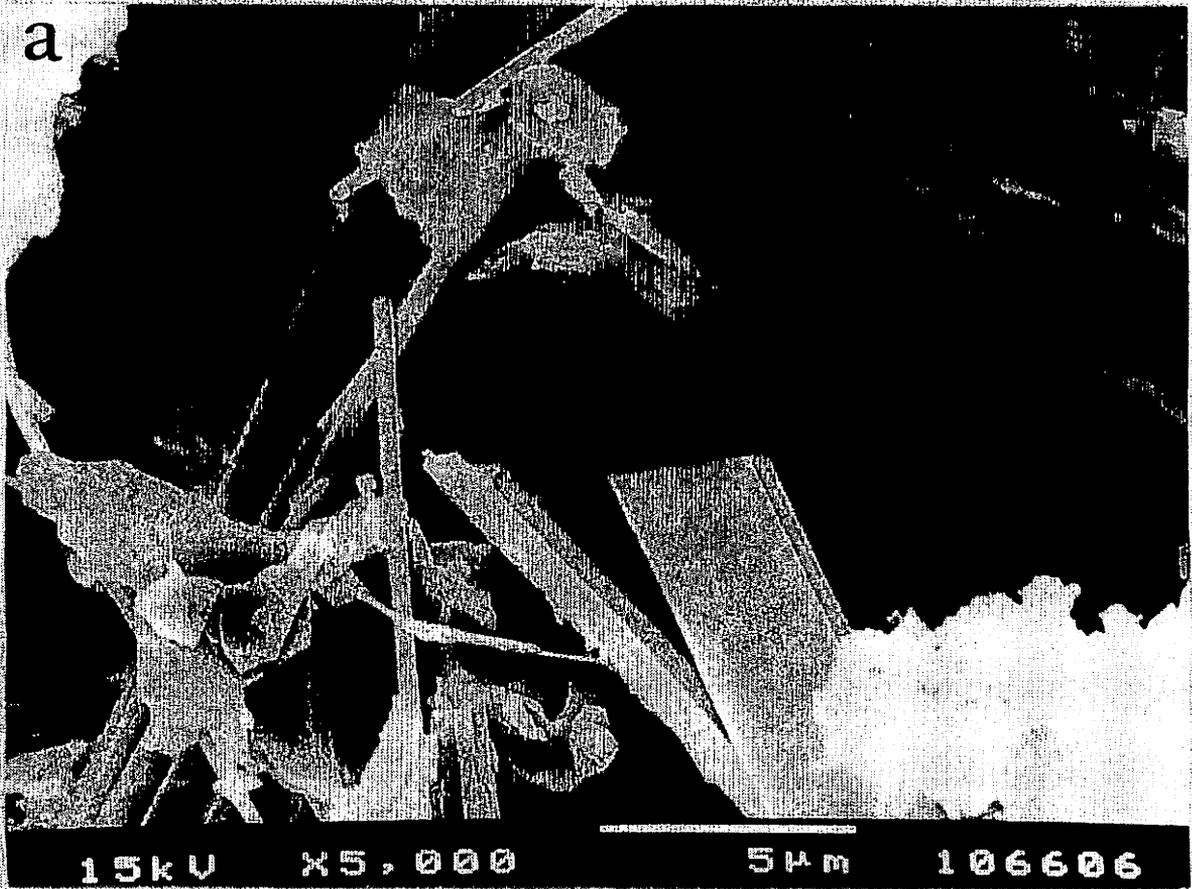


Fig. 3. Scanning electron micrographs of (a) Phase X and (b)  $\alpha$ -iron.

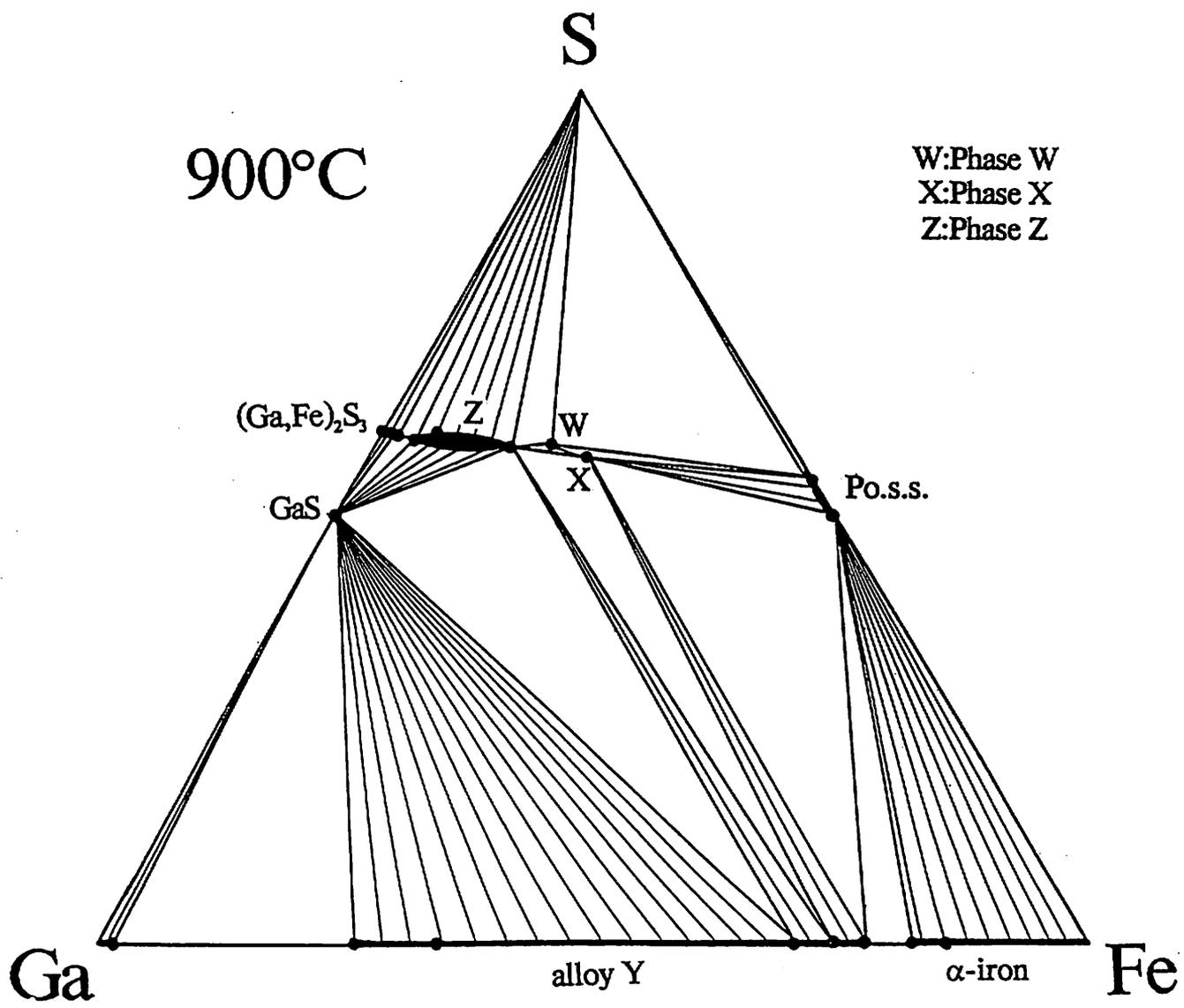


Fig. 4. Phase diagram for the system Ga-Fe-S at 900°C, as determined by dry synthesis. Dots are experimentally determined compositions.

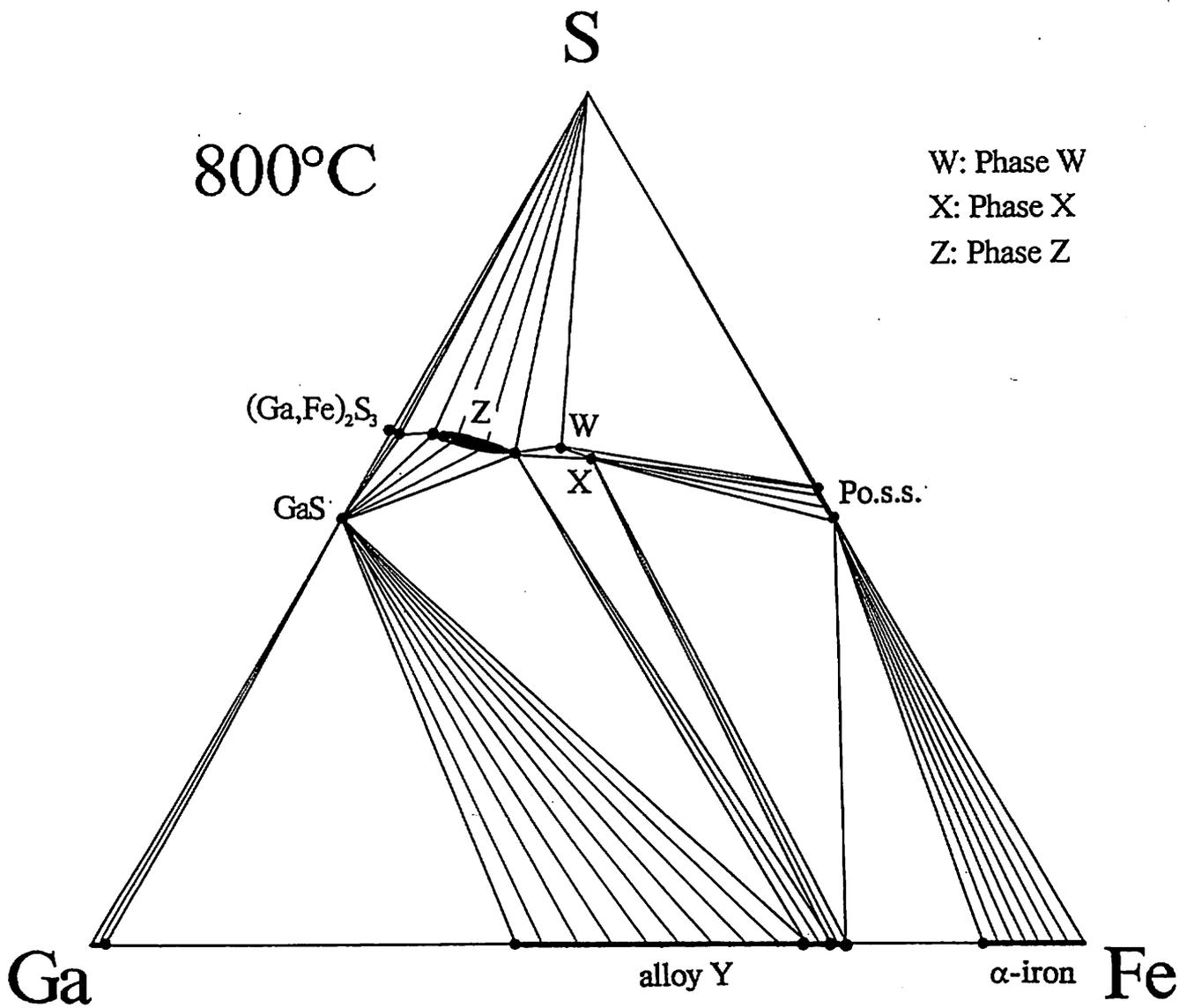


Fig. 5. Phase diagram for the system Ga-Fe-S at 800°C, as determined by dry synthesis. Dots are experimentally determined compositions.

### 3. Zn-Ga-S 系の相関係

Table 12 に 900℃ 及び 800℃ での Zn-Ga-S 系の相平衡実験の結果を示す。反応物は合成された ZnS, GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 及び元素の Zn, S であり、加熱期間は、900℃ で 19 ~ 25 日間、800℃ で 28 ~ 50 日間である。生成物は反射顕微鏡、X線粉末回折法にて同定された。Table 13 に各相の EPMA による分析結果を示す。

系中央部に、(Zn, Ga)<sub>1-x</sub>S, Phase V, Phase U の三つの固溶体が存在している。(Zn, Ga)<sub>1-x</sub>S は、900℃ では ZnS ~ Zn<sub>20.1</sub>Ga<sub>24.9</sub>S<sub>55.0</sub>, 800℃ では ZnS ~ Zn<sub>29.5</sub>Ga<sub>16.3</sub>S<sub>54.2</sub> の範囲に固溶体領域をもつ。Table 14 に (Zn, Ga)<sub>1-x</sub>S 固溶体の X線粉末回折データと組成による格子定数の変化を示す。Ga の含有量が増すにつれ格子定数の値が減少するが、Ga は Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の割合で固溶するので、Ga のイオン半径 (Ga<sup>3+</sup>; 0.59 Å (4配位), 0.62 Å (6配位)) が、Zn のイオン半径 (Zn<sup>2+</sup>; 0.71 Å (4配位), 0.74 Å (6配位)) より小さいことと、空格子点が増加することにこの原因があると考えられる。すなわち ZnS 組成では  $a = 5.4060$  Å であるが、Zn<sub>20.1</sub>Ga<sub>24.9</sub>S<sub>55.0</sub> 組成では  $a = 5.285$  Å とかなり小さくなる。(Zn, Ga)<sub>1-x</sub>S 固溶体は、閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型及びその混合型を示すものが得られたが、閃亜鉛鉱型 → ウルツ鉱型への相転移温度が化学組成に依存するため起こっている現象である。この固溶体は反射光下では青灰色で、顕著な反射異方性はみられず、鏡下での閃亜鉛鉱型相とウルツ鉱型相の識別は不可能である。

Phase V は、900℃ では Zn<sub>17.4</sub>Ga<sub>25.7</sub>S<sub>56.9</sub> ~ Zn<sub>10.7</sub>Ga<sub>31.0</sub>S<sub>58.3</sub>, 800℃ では Zn<sub>17.0</sub>Ga<sub>26.0</sub>S<sub>57.0</sub> ~ Zn<sub>9.3</sub>Ga<sub>32.1</sub>S<sub>58.6</sub> の範囲に固溶体領域をもつ。Hahn *et al.* (1955) の報告した正方晶系の ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 相の組成はこの固溶体領域に含まれる。Table 15 に ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 相と Phase V 固溶体の X線粉末回折データを示す。正方晶系として指数付けされているが、Ga の含有量が増すにつれ格子定数の値が減少する。すなわち Zn<sub>17.1</sub>Ga<sub>25.6</sub>S<sub>57.3</sub> 組成では  $a = 5.289$  Å,  $c = 10.496$  Å であるが、Zn<sub>13.3</sub>Ga<sub>28.6</sub>S<sub>58.1</sub> 組成では  $a = 5.287$  Å,  $c = 10.428$  Å と、 $c$ -軸がかなり小さくなる。Hahn *et al.* (1955) の報告した正方晶系の ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 相の格子定数は  $a = 5.2779$  Å,  $c = 10.4179$  Å で、 $c$  軸がかなり短い。Phase V は反射光下では青白い灰色で、黄白色の内部反射が見られる。Fig. 6 (a) に Phase V の走査型顕微鏡による SEM 像を示す。 $c$  軸が  $a$  軸の約 2 倍の長さをもつので、擬立方晶系と思われ、四面体の結晶が多くみられる。

Phase U は、900℃ では Zn<sub>7.3</sub>Ga<sub>32.9</sub>S<sub>59.8</sub> ~ Zn<sub>3.1</sub>Ga<sub>37.1</sub>S<sub>59.8</sub>, 800℃ では Zn<sub>5.3</sub>Ga<sub>34.4</sub>S<sub>60.3</sub> ~ Zn<sub>3.0</sub>Ga<sub>37.2</sub>S<sub>59.8</sub> の範囲に小さな固溶体領域をもつ。Gates & Edwards (1978) の報告した立方晶系の ZnGa<sub>9</sub>S<sub>13</sub> 相の組成はこの固溶体領域の外側に位置しているが、Table 16 に示す様に X線粉末回折データは類似している。この相も Ga の含有量が増すと格子定数が小さくなる。すなわち Zn<sub>7.2</sub>Ga<sub>32.9</sub>S<sub>59.9</sub> 組成では  $a = 10.493$  Å であるが、Zn<sub>3.0</sub>Ga<sub>37.2</sub>S<sub>59.8</sub> 組成では  $a = 10.444$  Å とかなり小さくなる。Phase U は反射光下では灰白色で、黄色の内部反射が見られる。Fig. 6 (b) に Phase U の走査型顕微鏡による SEM 像を示す。

$\text{Ga}_2\text{S}_3$  は、900℃ではZnを最大2.2 at. %, 800℃では最大1.7 at. %固溶し、非常に小さい固溶体を形成している。 $\text{Ga}_2\text{S}_3$  は反射光下では明灰色で、白黄色の強い内部反射を示す。X線粉末回折データは、Goodyear *et al.* (1961) 及びUeno & Scott (1991) により与えられている。

GaS は、900℃ではZnを最大0.7 at. %, 800℃では最大0.3 at. %固溶し、非常に小さい固溶体を形成している。反射光下では暗灰色で、黄色の強い内部反射を示す。X線粉末回折データは、Hahn & Frank (1955) 及びUeno & Scott (1991) により与えられている。

Zinliquid は、900℃ではGaを最大1.5 at. %, 800℃では最大0.9 at. %固溶する。急冷後の反射光下ではピンクがかかった白色を呈し、青、茶、黄色の強い反射異方性を示す。400倍での観察でも離溶相はみられなかった。

Gallium liquid は、900℃ではZnを最大8.7 at. %, 800℃では最大5.3 at. %固溶する。純粋のガリウムは反射光下で明白色であるが、Znを含むガリウムは黄白色である。両者とも、青～茶色の強い反射異方性を示す。400倍での観察でも離溶相はみられなかった。

以上の実験結果より Zn-Ga-S 三成分系の相平衡図を描くと、900℃では Fig. 7、800℃では Fig. 8 の様になる。両者とも、ZnS から  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  にかけて  $(\text{Zn}, \text{Ga})_{1-x}\text{S}$  , Phase V, Phase U,  $(\text{Ga}, \text{Zn})_2\text{S}_3$  の四つの固溶体が並んでいるが、900℃の方が800℃に較べて、 $(\text{Zn}, \text{Ga})_{1-x}\text{S}$ , Phase U,  $(\text{Ga}, \text{Zn})_2\text{S}_3$  の三つの固溶体の固溶領域が大きく、又、Zinc, Gallium に対する Ga, Zn の固溶量も大きい。両者とも八つの相と8個の univariant assemblage が存在するがそれらは以下の通りである。

$(\text{Zn}, \text{Ga})_{1-x}\text{S} + \text{Ga} + \text{Zn}$ ,  $(\text{Zn}, \text{Ga})_{1-x}\text{S} + \text{Phase V} + \text{S}$ ,  $\text{Phase V} + \text{Phase U} + \text{S}$ ,  $\text{Phase U} + \text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{S}$ ,  $\text{Phase U} + \text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{GaS}$ ,  $\text{Phase U} + \text{Phase V} + \text{GaS}$ ,  $\text{Phase V} + (\text{Zn}, \text{Ga})_{1-x}\text{S} + \text{GaS}$ , 及び  $(\text{Zn}, \text{Ga})_{1-x}\text{S} + \text{GaS} + \text{Ga}$ 。

天然では、Zn-Ga-S 三成分系としてはまだ閃亜鉛鉱、ウルツ鉱、硫黄しか見いだされていないが、今後隕石の分析研究等が進展すれば、Zn-Ga-S 系の他の鉱物相が報告される可能性は十分に考えられる。又、Phase V, Phase U,  $(\text{Zn}, \text{Ga})_{1-x}\text{S}$  については、今後熱水合成法等により大型の単結晶が得られれば、X線単結晶データはじめ、その他の物性が測定され、特に優れた物性を示す場合には新素材として開発されることが予想される。

TABLE 12. EXPERIMENTAL RESULTS FOR THE Zn-Ga-S SYSTEM AT 900°C AND 800°C

Run no.	Temp.(°C)	Reactants	Bulk compositions (At. %)			Heating days	Products	Mol % Sp. in mixture
			Zn	Ga	S			
T027	900	ZnS+2GaS	16.7	33.3	50.0	22	Sp+GaS+Ga	
T047	900	ZnS+GaS	25.0	25.0	50.0	19	Sp(Wz)+Ga	88.4
T068	900	7ZnS+3GaS	35.0	15.0	50.0	23	Wz+Ga	
T069	900	9ZnS+GaS	45.0	5.0	50.0	23	Sp(Wz)+Ga	48.1
T094	900	ZnS+5GaS+8S	5.0	25.0	70.0	20	U+S	
T095	900	3ZnS+3GaS+8S	15.0	15.0	70.0	20	Wz(Sp)+S	29.1
T096	900	5ZnS+GaS+8S	25.0	5.0	70.0	20	Wz+S	
T097	900	GaS+3Zn	60.0	20.0	20.0	20	Sp+Ga+Zn	
T122	900	ZnS+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	14.3	28.6	57.1	25	V	
T123	900	ZnS+4Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.5	36.4	59.1	25	U	
T134	900	20ZnS+23GaS+14S	20.0	23.0	57.0	20	V+Sp(Wz)	57.5
T135	900	2ZnS+7GaS+2S	10.0	35.0	55.0	20	V+GaS	
T136	900	11ZnS+30GaS+18S	11.0	30.0	59.0	20	V+S	
T137	900	ZnS+6GaS+6S	5.0	30.0	65.0	20	U+S	
T139	900	3ZnS+6GaS+2S	15.0	30.0	55.0	20	V+Sp+GaS	
T140	900	17ZnS+22GaS+22S	17.0	22.0	61.0	20	V+Sp(Wz)+S	91.2
T141	900	13ZnS+26GaS+22S	13.0	26.0	61.0	20	V+S	
T142	900	4ZnS+15GaS+12S	8.0	30.0	62.0	20	V+U+S	
T143	900	7ZnS+36GaS+14S	7.0	36.0	57.0	20	U+V+GaS	
T144	900	3ZnS+40GaS+14S	3.0	40.0	57.0	20	U+GaS	
T147	900	ZnS+10Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.9	38.5	59.6	20	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +U+GaS	
T148	900	ZnS+20GaS+8S	2.0	40.0	58.0	20	U+GaS	
T186	900	2ZnS+3GaS	20.0	30.0	50.0	23	Sp(Wz)+Ga	70.5
T028	800	ZnS+2GaS	16.7	33.3	50.0	28	Sp(Wz)+GaS+Ga	63.7
T048	800	ZnS+GaS	25.0	25.0	50.0	31	Sp(Wz)+GaS+Ga	82.7
T070	800	7ZnS+3GaS	35.0	15.0	50.0	35	Sp(Wz)+Ga	80.4
T071	800	9ZnS+GaS	45.0	5.0	50.0	35	Sp(Wz)+Ga	59.5
T098	800	ZnS+5GaS+8S	5.0	25.0	70.0	40	V+U+S	
T099	800	3ZnS+3GaS+8S	15.0	15.0	70.0	40	V+Sp(Wz)+S	70.5
T100	800	5ZnS+GaS+8S	25.0	5.0	70.0	40	Sp(Wz)+S	70.5
T101	800	GaS+3Zn	60.0	20.0	20.0	40	Sp(Wz)+Zn+Ga	97.0
T120	800	3ZnS+32GaS+30S	3.0	32.0	65.0	43	U+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S	
T121	800	2ZnS+5GaS+6S	10.0	25.0	65.0	43	V+S	
T129	800	4ZnS+5GaS+2S	20.0	25.0	55.0	50	V+Wz(Sp)+GaS	20.8
T130	800	10ZnS+33GaS+14S	10.0	33.0	57.0	50	V+GaS	
T131	800	ZnS+20GaS+8S	2.0	40.0	58.0	42	U+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +GaS	
T132	800	ZnS+6GaS+6S	5.0	30.0	65.0	42	U+S	
T133	800	ZnS+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	14.3	28.6	57.1	42	V	
T145	800	ZnS+4Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.5	36.4	59.1	43	U	

Sp: Sphalerite, Wz: Wurtzite, U: Phase U, V: Phase V, Zn: zinc liquid, S: sulfur liquid, Ga: gallium liquid

Sp(Wz): Mixed phases in which Sphalerite predominates

Wz(Sp): Mixed phases in which Wurtzite predominates

TABLE 13. CHEMICAL COMPOSITIONS OF PHASES IN THE Zn-Ga-S SYSTEM

Run no.	Temp.(°C)	Weight %				Atomic %		
		Zn	Ga	S	Total	Zn	Ga	S
<b>(Zn,Ga)<sub>1-x</sub>S solid solution</b>								
T027	900	27.6	36.6	36.9	101.1	20.1	24.9	55.0
T047	900	36.6	27.4	36.1	100.1	26.9	18.9	54.2
T068	900	49.1	16.5	34.3	99.9	36.5	11.5	52.0
T069	900	62.9	3.8	33.5	100.2	46.7	2.6	50.7
T096	900	54.5	10.6	34.6	99.7	40.4	7.4	52.2
T097	900	66.5	0.7	33.1	100.3	49.4	0.5	50.1
T186	900	30.9	32.3	36.0	99.2	23.0	22.5	54.5
T028	800	40.3	23.8	36.3	100.4	29.5	16.3	54.2
T070	800	50.6	14.7	34.8	100.1	37.4	10.2	52.4
T071	800	62.5	3.6	33.4	99.5	46.7	2.5	50.8
T099	800	39.8	23.9	36.8	100.5	29.0	16.3	54.7
T100	800	50.2	13.9	35.9	100.0	36.8	9.6	53.6
T101	800	66.2	0.4	32.7	99.3	49.7	0.3	50.0
<b>(Ga,Zn)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solid solution</b>								
T147	900	3.0	55.8	40.4	99.2	2.2	38.0	59.8
T131	800	2.3	56.0	40.2	98.5	1.7	38.4	59.9
<b>(Ga,Zn)S solid solution</b>								
T143	900	0.9	67.6	31.9	100.4	0.7	49.0	50.3
T144	900	0.7	67.9	31.8	100.4	0.5	49.3	50.2
T148	900	0.8	67.1	31.4	99.3	0.6	49.3	50.1
T130	800	0.4	68.0	31.8	100.2	0.3	49.4	50.3
<b>Phase V</b>								
T122	900	18.3	42.2	39.4	99.9	13.3	28.6	58.1
T134	900	23.9	37.5	38.2	99.6	17.4	25.7	56.9
T135	900	14.8	45.4	39.3	99.5	10.7	31.0	58.3
T136	900	17.8	42.5	39.3	99.6	12.9	28.9	58.2
T139	900	23.0	38.7	38.7	100.4	16.6	26.3	57.1
T140	900	23.6	37.7	38.9	100.2	17.1	25.6	57.3
T141	900	19.3	41.3	38.9	99.5	14.0	28.2	57.8
T142	900	14.8	45.6	39.4	99.8	10.7	31.0	58.3
T098	800	12.8	47.2	39.6	99.6	9.3	32.1	58.6
T121	800	15.7	44.8	39.7	100.2	11.3	30.3	58.4
T129	800	23.2	37.9	38.2	99.3	17.0	26.0	57.0
T130	800	14.9	45.1	38.4	98.4	11.0	31.2	57.8
<b>Phase U</b>								
T094	900	9.2	49.7	41.1	100.0	6.6	33.4	60.0
T123	900	4.3	54.3	40.2	98.8	3.1	37.1	59.8
T137	900	9.0	50.0	41.5	100.5	6.4	33.4	60.2
T142	900	9.9	48.3	40.5	98.7	7.2	32.9	59.9
T143	900	10.0	48.3	40.3	98.6	7.3	32.9	59.8
T144	900	6.9	53.3	41.3	101.5	4.9	35.4	59.7
T148	900	4.4	54.8	40.5	99.7	3.2	37.1	59.7
T120	800	4.2	55.0	40.6	99.8	3.0	37.2	59.8
T132	800	7.4	51.3	41.4	100.1	5.3	34.4	60.3
T145	800	5.4	53.7	40.6	99.7	3.9	36.3	59.8
<b>Ga liquid</b>								
T068	900	1.4	97.9	0.1	99.4	1.5	98.2	0.3
T069	900	2.4	97.0	0.2	99.6	2.6	97.0	0.4
T097	900	8.2	91.4	0.0	99.6	8.7	91.3	0.0
T071	800	2.9	97.2	0.2	100.3	3.0	96.6	0.4
T101	800	5.0	94.9	0.1	100.0	5.3	94.5	0.2
<b>Zn liquid</b>								
T097	900	98.1	1.6	0.0	99.7	98.5	1.5	0.0
T101	800	98.0	1.0	0.0	99.0	99.1	0.9	0.0

TABLE 14. X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA FOR SPHALERITE AND (Zn,Ga)<sub>1-x</sub>S SOLID SOLUTION

1 Sphalerite			2		3		4		5		6	
d(Å)	I	hkl	d(Å)	I								
3.123	100	111	3.121	100	3.108	100	3.085	100	3.064	100	3.055	100
2.705	10	200	2.704	6	2.687	2	2.667	4	2.653	3	2.642	4
1.912	51	220	1.9088	67	1.8983	50	1.8839	34	1.8725	65	1.8682	40
1.633	30	311	1.6274	40	1.6190	32	1.6053	15	1.5964	31	1.5934	26
a(Å)	5.4060		5.399(2)		5.370(2)		5.327(3)		5.297(2)		5.285(1)	
Ga/(Zn+Ga)	0.000		0.051		0.214		0.413		0.495		0.553	

1: JCPDS card 5-566, ZnS; 2: T071, Zn<sub>46.7</sub>Ga<sub>2.5</sub>S<sub>50.8</sub>; 3: T070, Zn<sub>37.4</sub>Ga<sub>10.2</sub>S<sub>52.4</sub>; 4: T047, Zn<sub>26.9</sub>Ga<sub>18.9</sub>S<sub>54.2</sub>; 5: T186, Zn<sub>23.0</sub>Ga<sub>22.5</sub>S<sub>54.5</sub>; 6: T027, Zn<sub>20.1</sub>Ga<sub>24.9</sub>S<sub>55.0</sub>

TABLE 15. X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA FOR ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> AND PHASE V

1 ZnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>			2		3		4	
d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
5.196	3	002	5.27	2			5.27	3
4.711	14	011	4.746	12	4.710	5	4.751	18
3.730	6	110	3.751	4	3.720	2	3.754	7
3.034	100	112	3.052	100	3.024	100	3.048	100
2.902	8	013	2.921	5	2.903	2	2.915	7
2.637	3	020	2.647	2	2.626	2	2.648	2
2.604	2	004	2.618	1			2.606	1
2.356	4	022	2.362	4	2.348	2	2.361	5
2.302	12	121	2.309	6	2.299	2	2.309	7
2.137	2	114	2.148	2			2.143	2
1.9538	3	123	1.9577	3	1.9505	1	1.9561	4
1.9382	4	015						
1.8655	21	220	1.8711	22				
1.8537	26	024	1.8611	42	1.8483	44	1.8574	40
1.7572	3	222	1.7597	1			1.7590	1
1.7351	4	031	1.7379	3			1.7385	2
1.6684	2	130	1.6722	1			1.6698	1
1.5894	22	132	1.5924	19	1.5861	6	1.5918	18
1.5743	9	116	1.5829	9	1.5767	19	1.5745	6
1.5622	1	125						
1.5171	2	224	1.5218	1	1.5190	1		
a(Å)	tetragonal: 5.2779(2)		tetragonal: 5.289(3)		tetragonal: 5.262(3)		tetragonal: 5.287(2)	
c(Å)	10.4179(8)		10.496(8)		10.436(9)		10.428(6)	

1: JCPDS Card No. 40-1462, Lowe-Ma (1990), Zn<sub>14.3</sub>Ga<sub>28.6</sub>S<sub>57.1</sub>  
2: T-140, Zn<sub>17.1</sub>Ga<sub>25.6</sub>S<sub>57.3</sub>; 3: T-098, Zn<sub>9.3</sub>Ga<sub>32.1</sub>S<sub>58.6</sub>; 4: T-122, Zn<sub>13.3</sub>Ga<sub>28.6</sub>S<sub>58.1</sub>

TABLE 16. X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA FOR ZnGa<sub>8</sub>S<sub>13</sub> AND PHASE U

1 ZnGa <sub>8</sub> S <sub>13</sub>			2		3	
d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	d(Å)	I
3.34	20	310				
3.02	100	222	3.033	100	3.023	100
2.61	20	400	2.629	2	2.620	1
2.04	10	431			2.0474	1
1.843	90	440	1.8490	49	1.8468	55
1.739	10L	600				
1.573	80	622	1.5804	19	1.5750	25
1.506	10L	444	1.5128	1		
1.304	40	800	1.3140	2	1.3048	4
a(Å)	cubic: 10.436(2)		cubic: 10.493(8)		cubic: 10.444(4)	

1: JCPDS Card No. 41-0797, Gates & Edwards (1978), Zn<sub>4.5</sub>Ga<sub>36.4</sub>S<sub>59.1</sub>  
2: T-142, Zn<sub>7.2</sub>Ga<sub>32.9</sub>S<sub>59.9</sub>  
3: T-120, Zn<sub>3.0</sub>Ga<sub>37.2</sub>S<sub>59.8</sub>

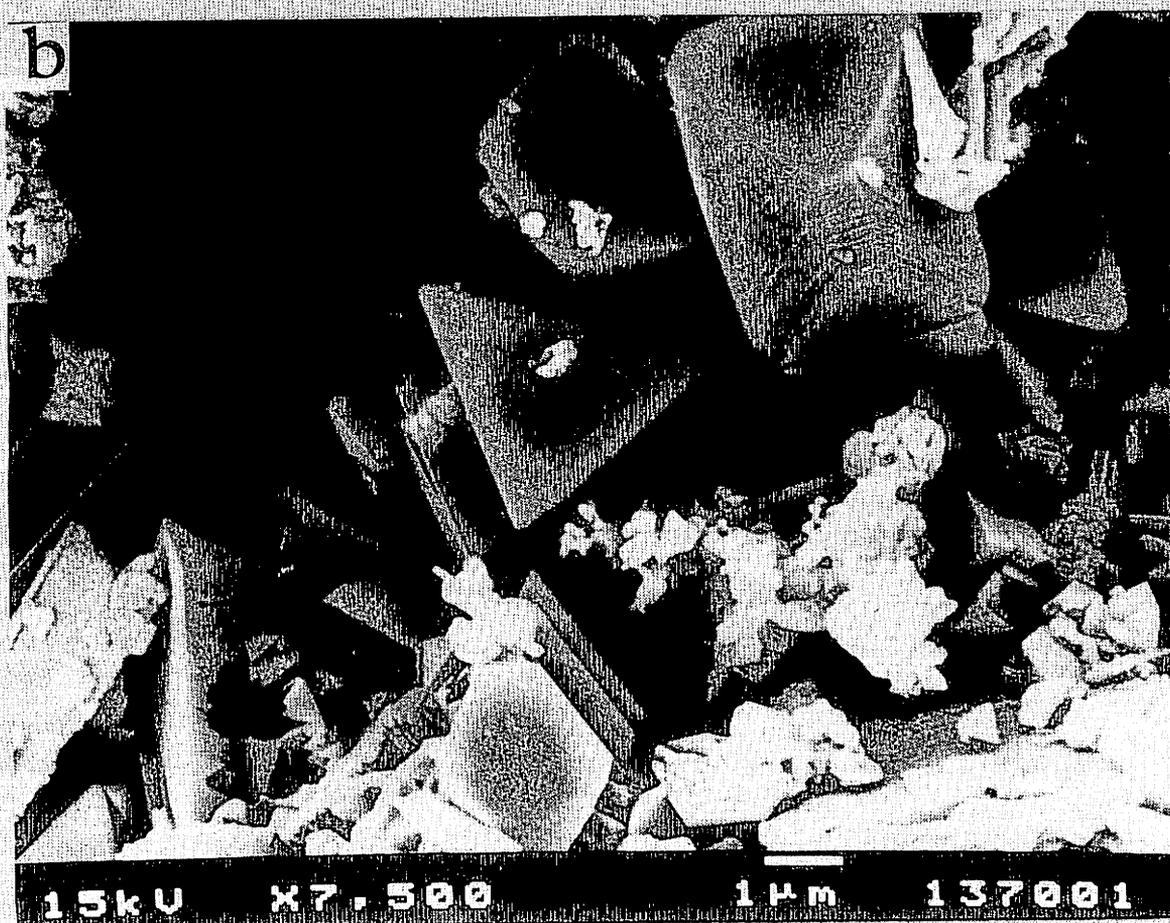
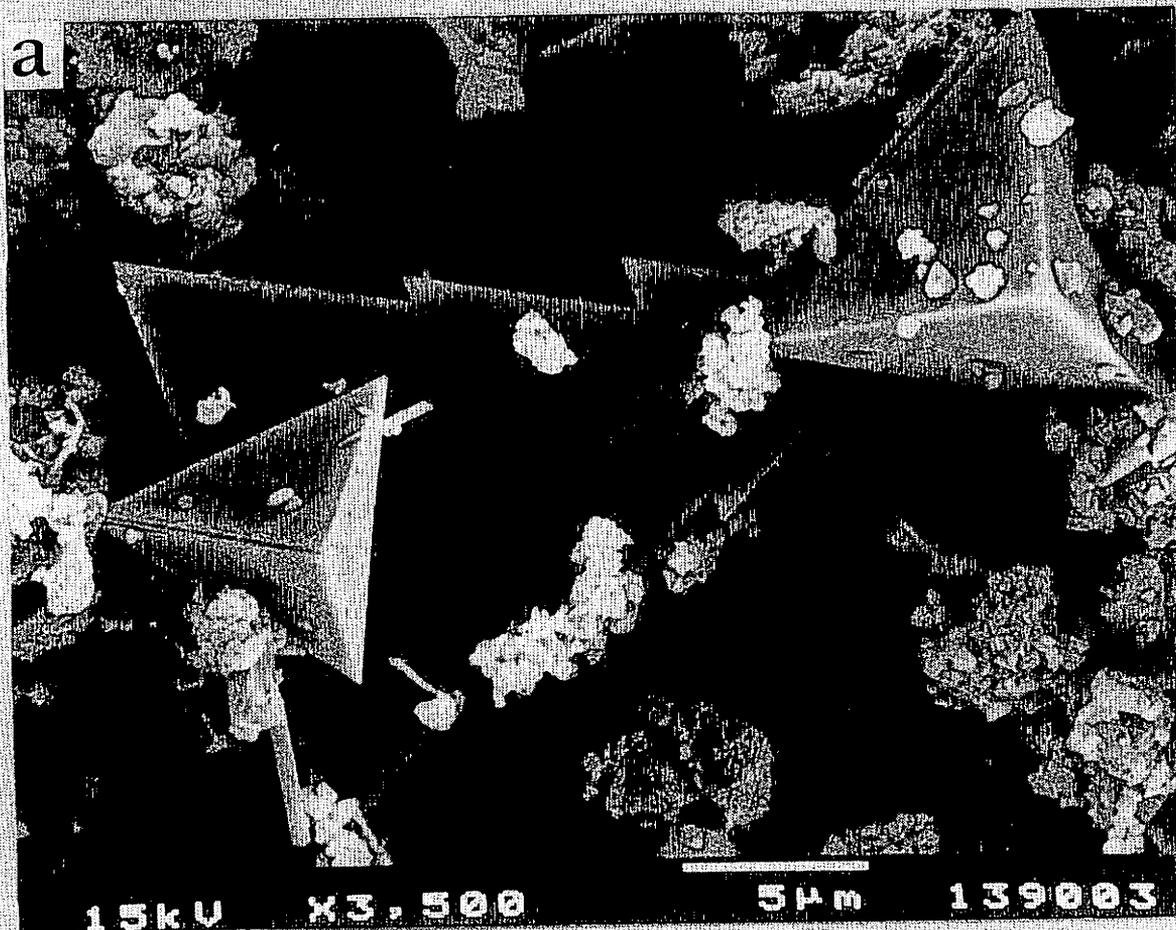


Fig. 6. Scanning electron micrographs of (a) Phase V and (b) Phase U.

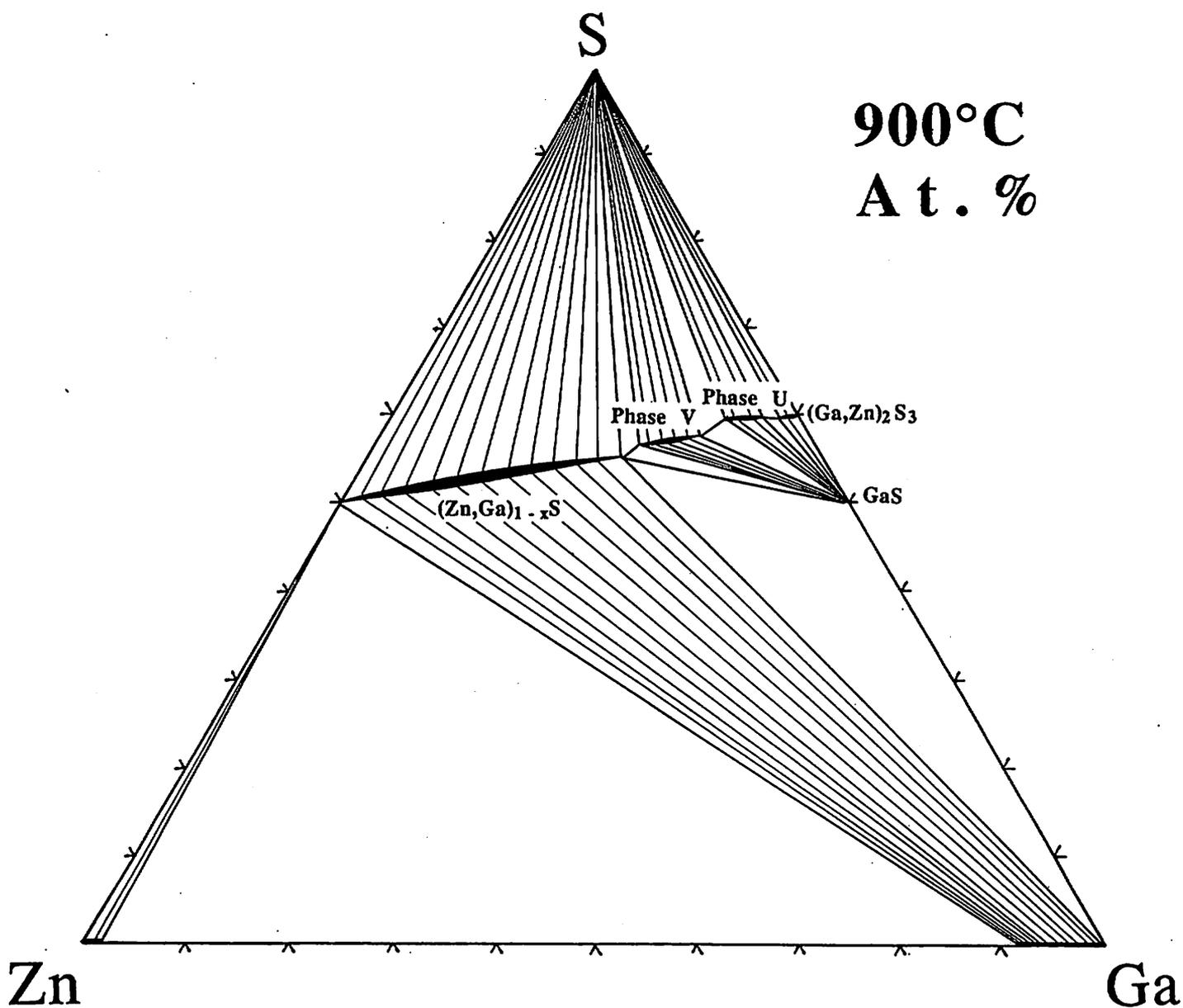


Fig. 7. Phase diagram for the system Zn-Ga-S at 900°C.

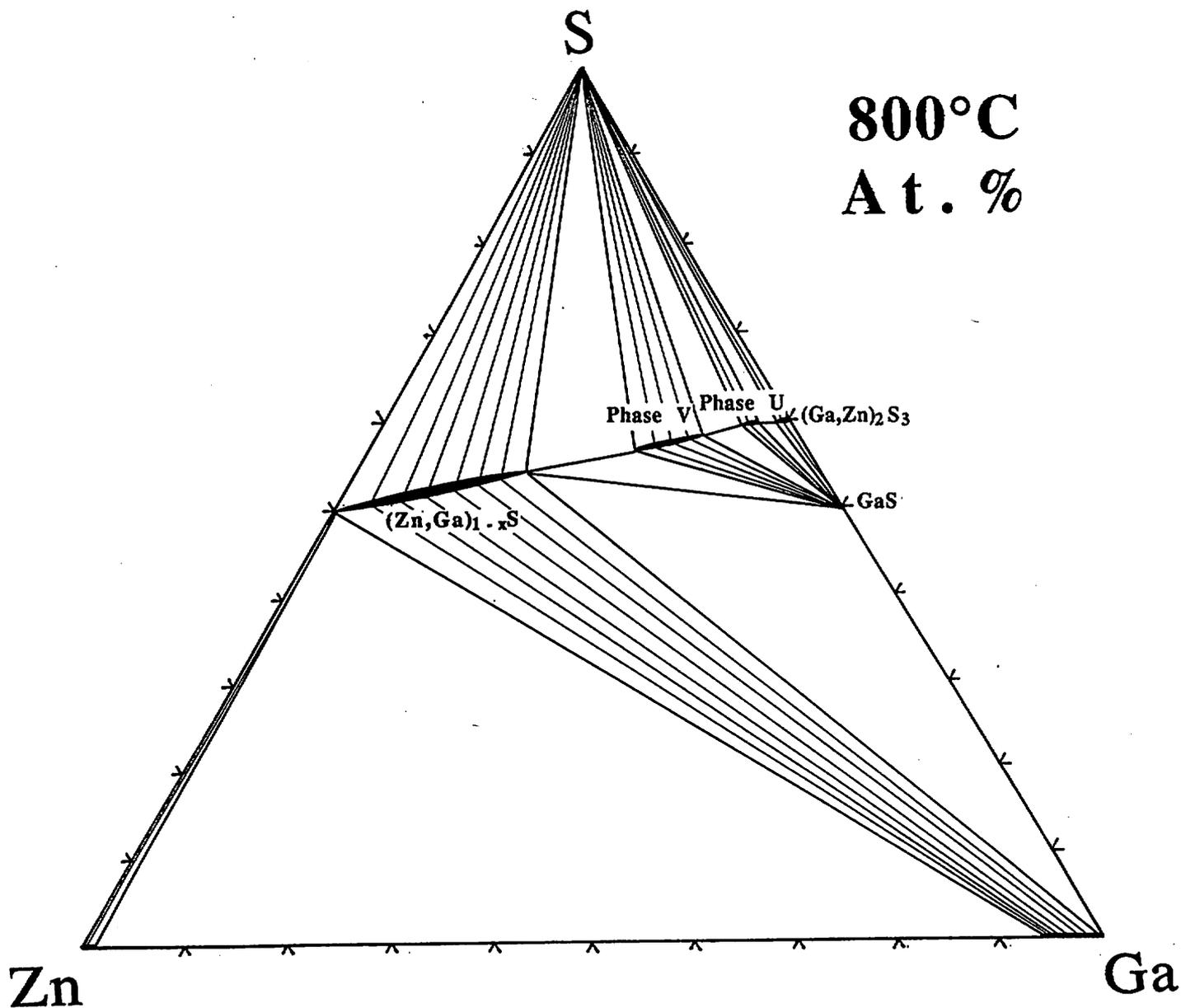


Fig. 8. Phase diagram for the system Zn-Ga-S at 800°C.

#### 4. 閃亜鉛鉱とウルツ鉱の相転移及びZnS-FeS-GaS系の相関係

閃亜鉛鉱とウルツ鉱の相転移の問題及びZn-Fe-Ga-S四成分系の相関係問題を解明する基礎研究として、ZnS-FeS-GaS系の相平衡を調べる必要がある。ZnS-FeS-GaS系の900℃での実験結果をTable 17に、及び800℃での実験結果をTable 18に示す。反応物の内、ZnSは市販のウルツ鉱型合成物試薬、FeS、GaSは今回一連の実験の為に合成したそれぞれ、トロイライト及びGaSである。加熱期間は、900℃で13～24日間、800℃で28～47日間で、ほぼ平衡に達していると思われる。生成物はice water-quenching後、反射顕微鏡、X線粉末回折法にて同定された。閃亜鉛型相とウルツ鉱型相及びPhase Z, Phase X, Phase VはEPMAで化学組成を求められた。閃亜鉛型とウルツ鉱型が共存する場合は、ウルツ鉱型の(100)面反射と閃亜鉛型の(111)面反射+ウルツ鉱の(002)面反射の反射強度比(R値)から、Ueno & Scott (1995)の導いた式：

$$\text{Mol \% sp} = 100.00 - 303.38R + 336.5R^2 - 137.84R^3$$

を用いて、閃亜鉛型相の割合をMol % spとして算出した。Table 19, 20に各相のそれぞれ、900℃、800℃でのEPMAによる分析結果を示す。これらの分析値をZnS-FeS-GaS三成分図にプロットしたものを、900℃と800℃の場合に分けてそれぞれ、Fig. 9及びFig. 10に示す。各相は必ずしもSの含有量が50 at. %ではないので、Zn, Fe, Gaの原子比からZnS, FeS, GaS三成分のモル比にノーマライズしてあり、つまり分析点はZnS-FeS-GaS三角図上への投影点ということになる。この実験では、ガリウムと鉄の合金であるAlloy YとGallium-liquid, Zinc-liquid, Sulfur-liquidも生じているが、混乱を避けるためにこの図にはプロットしていない。ZnS-FeS join上のデータはBarton & Toulmin (1966)から、又FeS-GaS上及びGaS-ZnS上のデータは、それぞれUeno & Scott (1994, 1995)から引用してある。かなり強引ではあるが、各固溶体の範囲を示すと太線の様になる。 $(\text{Zn, Fe, Ga})_{1-x}\text{S}$ 固溶体の中は閃亜鉛型相のみ、ウルツ鉱型相のみ及び両者の混合相の部分と分かれるので、太い点線でその境界を示している。細い点線は分析した二相が共存していること、つまりタイラインを意味する。閃亜鉛型相のみ、ウルツ鉱型相のみ及び両者の混合相の部分をすべて合わせると、 $(\text{Zn, Fe, Ga})_{1-x}\text{S}$ 固溶体はかなり大きな固溶範囲をもつことがわかる。ついで、Phase VがZnS-GaS join上からFeS-GaS join方向にのびる比較的広い固溶体領域をもつ。Phase UはZn-Ga-S系内に固溶体範囲をもちFeをほとんど含まず、Phase Z及びPhase WはGa-Fe-S系内にのみ固溶体範囲をもちZnをほとんど含まないが、Phase XはGa-Fe-S系内から、ほんの少しZn側に固溶体領域をもつことからZn-Fe-Ga-S四成分系の相であることがわかる。

Allen & Crenshaw (1912) によると閃亜鉛鉱→ウルツ鉱の相転移は、ZnS 組成の場合には 1 atm 下では 1,020°C で起こるとされているが、閃亜鉛鉱型相とウルツ鉱型相の相転移に関する組成依存性を調べる為に、 $(\text{ZnS})_{70}(\text{GaS})_{30}$  の組成を選び加熱実験を行ってみた結果を Table 21 に示す。ZnS としてはウルツ鉱型のは Wz, 閃亜鉛鉱型のは Sp と表わしてある。閃亜鉛鉱型のは、ウルツ鉱型の試薬を 900°C—7 日間加熱し、急冷後 100 % 相転移したことを X 線粉末法で確認したものをを用いた。加熱温度は 750°C から 900°C まで 25°C ごとに選び、加熱日数は 7 日間と 25 日間と二通り行い、転移の進行状態を確認した。その結果を分かりやすく表現したのが Fig. 11 である。矢印の方向に転移が進んでいくことを意味しており、つまり  $(\text{ZnS})_{70}(\text{GaS})_{30}$  組成の場合は、875°C で閃亜鉛鉱型相からウルツ鉱型相への相転移がなされることを説明している。Smith (1955), Scott & Barnes (1972) 及び Scott (1974) によると、閃亜鉛鉱型 (3C) とウルツ鉱型 (2H) 以外に種々のポリタイプが存在するが、今回の実験で得られたものは 3C 型及び 2C 型のみであった。

Fig. 9 及び Fig. 10 は、相転移温度が全体組成に強く依存していることを表している。すなわち、相転移温度は付加される金属元素 (ガリウム及び鉄) 含有量の増加に伴い低下することがわかる。このことは、Barton & Toulmin (1966), Scott & Barnes (1971) の Zn-Fe-S 系、Maurel (1978) の Zn-Cd-S 系の乾式合成実験の結果、Tauson *et al.* (1977) の ZnS-MnS 系、Tauson & Chernyshev (1978) の ZnS-MnS-CdS-FeS 系、Shima *et al.* (1982) の Cu-Fe-Zn-S 系及び Mn-Fe-Zn-S 系、Osadchii (1991) の  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ -ZnS-CdS 系及び Kubo *et al.* (1992) の Zn-Mn-S 系の熱水合成実験の結果と一致する。

Fe-Zn-S 系の研究において、Kullerud (1953) 及び Barton & Toulmin (1966) は (Zn, Fe)S 固溶体中の FeS 成分が多くなるにつれ、転移温度は減少することを見いだした。このことから、Scott & Barnes (1972) 及び Hutchison & Scott (1981) は、Zn-Fe-S 系及び Cu-Fe-Zn-S 系における閃亜鉛鉱は高い硫黄 fugacity 下で安定であると結論したが、Kojima & Ohmoto (1991) は熱水合成実験の結果及びウルツ鉱の天然の産状からウルツ鉱の準安定性を指摘し、又 Kojima (1991) はウルツ鉱→閃亜鉛鉱の転移の実験を 200–350°C の温度範囲で行い、Fe に富んだウルツ鉱の閃亜鉛鉱への転移は、ZnS 組成のウルツ鉱に較べて遅いことをみだし、この転移にはカインेटックスを考慮せざろうえないことを力説した。Zn-Fe-Ga-S 系での今回の実験の結果は、ガリウムに富んだ (つまり硫黄に富んだ) 領域ではウルツ鉱が安定であるが、この転移反応はどちら方向も遅いことを示している (Fig. 11)。従って、他の金属元素の添加により相転移温度は低下し、硫黄 fugacity の増加により上昇するという二元的変化に加えて、この転移反応にはカインेटックスを考慮せざろうえないという結論に達した。

TABLE 17. EXPERIMENTAL RESULTS FOR THE SYSTEM ZnS-FeS-GaS AT 900°C

Run no.	Reactants	Heating days	Products	Mol. % Sp in mixture
T027	ZnS+2GaS	22	Sp+GaS+Ga	
T039	ZnS+FeS+GaS	13	Wz+Y	
T047	ZnS+GaS	19	Sp(Wz)+Ga	88.4
T050	FeS+GaS	24	X+Z+Y	
T064	FeS+9GaS	21	GaS+Z+Y	
T065	3FeS+7GaS	21	GaS+Z+Y	
T066	7FeS+3GaS	21	X+Po+Y	
T067	9FeS+GaS	21	X+Po+Y	
T068	7ZnS+3GaS	23	Wz+Ga	
T069	9ZnS+GaS	23	Wz(Sp)+Ga	48.1
T150	ZnS+FeS+2GaS	19	V+Y	
T151	ZnS+FeS+4GaS	19	V+GaS+Y	
T152	ZnS+FeS+6GaS	19	V+GaS+Y	
T153	ZnS+FeS+8GaS	19	GaS+V+Y	
T154	2ZnS+2FeS+GaS	20	Wz+Y	
T155	4ZnS+4FeS+GaS	20	Wz+Y	
T156	ZnS+2FeS+GaS	20	Wz+Y	
T157	ZnS+4FeS+GaS	20	Wz+Po+Y	
T158	ZnS+6FeS+GaS	20	Wz+Po+Y	
T159	ZnS+8FeS+GaS	20	Po+Wz+Y	
T160	2ZnS+FeS+2GaS	20	Wz(Sp)+Y	46.3
T161	4ZnS+FeS+4GaS	20	Sp(Wz)+Y	63.7
T162	2ZnS+FeS+GaS	22	Wz+Y	
T163	4ZnS+FeS+GaS	22	Wz+Y	
T164	6ZnS+FeS+GaS	22	Wz+Y	
T165	8ZnS+FeS+GaS	22	Wz(Sp)+Y	11.4
T166	ZnS+2FeS+2GaS	22	Wz+V+Y	
T167	ZnS+4FeS+4GaS	22	Wz+V+Y	
T186	2ZnS+3GaS	23	Sp(Wz)+Ga	70.5
T195	ZnS+FeS+3GaS	18	V+Y	
T196	9ZnS+9FeS+22GaS	18	V+Y	
T197	11ZnS+11FeS+18GaS	18	Wz+Y	
T198	3ZnS+3FeS+4GaS	18	Wz+Y	
T205	ZnS+9FeS+10GaS	20	V+X+Y	
T206	ZnS+7FeS+12GaS	20	V+GaS+Y	
T207	ZnS+5FeS+14GaS	20	GaS+V+Y	
T208	ZnS+3FeS+16GaS	20	GaS+V+Y	
T209	3ZnS+FeS+16GaS	20	GaS+Y+V	

Sp: Sphalerite, Wz: Wurtzite, Y: Alloy Y, X: Phase X, Z: Phase Z

U: Phase U, V: Phase V, Po: Pyrrhotite, Zn: zinc, S: sulfur, Ga: gallium

Sp(Wz): Mixed phases in which sphalerite predominates

Wz(Sp): Mixed phases in which wurtzite predominates

TABLE 18. EXPERIMENTAL RESULTS FOR THE SYSTEM ZnS-FeS-GaS AT 800°C

Run no.	Reactants	Heating days	Products	Mol. % Sp in mixture
T028	ZnS+2GaS	28	Sp(Wz)+GaS+Ga	63.7
T040	ZnS+FeS+GaS	29	Wz+Y	
T048	ZnS+GaS	31	Sp(Wz)+GaS+Ga	82.7
T051	FeS+GaS	30	Z+X+Y	
T059	FeS+9GaS	33	GaS+Z+Y	
T060	3FeS+7GaS	33	GaS+Z+Y	
T061	7FeS+3GaS	33	X+Po+Y	
T062	9FeS+GaS	33	X+Po+Y	
T070	7ZnS+3GaS	35	Sp(Wz)+Ga	80.4
T071	9ZnS+GaS	35	Sp(Wz)+Ga	59.5
T168	ZnS+FeS+2GaS	44	V+Y	
T169	ZnS+FeS+4GaS	44	V+GaS+Y	
T170	ZnS+FeS+8GaS	47	GaS+V+Y	
T171	2ZnS+2FeS+GaS	44	Wz+Y	
T172	4ZnS+4FeS+GaS	44	Wz(Sp)+Y	34.2
T173	ZnS+2FeS+GaS	44	Wz+Y	
T174	ZnS+4FeS+GaS	47	Wz+Po+Y	
T175	ZnS+8FeS+GaS	47	Po+Wz+Y	
T176	2ZnS+FeS+2GaS	47	Wz(Sp)+Y	41.4
T177	4ZnS+FeS+4GaS	47	Sp(Wz)+Y	83.0
T178	2ZnS+FeS+GaS	44	Wz+Y	
T179	4ZnS+FeS+GaS	47	Wz(Sp)+Y	28.0
T180	8ZnS+FeS+GaS	44	Sp(Wz)+Y	51.7
T181	ZnS+2FeS+2GaS	44	Wz+V+Y	
T182	ZnS+4FeS+4GaS	44	V+Wz+Y	
T199	ZnS+FeS+6GaS	40	GaS+V+Y	
T200	ZnS+FeS+3GaS	40	V+Y+GaS	
T201	9ZnS+9FeS+22GaS	40	V+Y	
T202	11ZnS+11FeS+18GaS	35	V+Y+Wz	
T203	3ZnS+3FeS+4GaS	35	V+Wz+Y	
T210	ZnS+9FeS+10GaS	40	V+X+Y	
T211	ZnS+7FeS+12GaS	40	GaS+V+Y	
T212	ZnS+5FeS+14GaS	40	GaS+V+Y	
T213	ZnS+3FeS+16GaS	40	GaS+V+Y	
T214	3ZnS+FeS+16GaS	40	GaS+U+V	

Sp: Sphalerite, Wz: Wurtzite, Y: Alloy Y, X: Phase X, Z: Phase Z  
 U: Phase U, V: Phase V, Po: Pyrrhotite, Zn: zinc, S: sulfur, Ga: gallium  
 Sp(Wz): Mixed phases in which sphalerite predominates  
 Wz(Sp): Mixed phases in which wurtzite predominates

TABLE 19. CHEMICAL COMPOSITIONS OF SPHALERITE, WURTZITE, PHASE Z, PHASE X AND PHASE V IN EXPERIMENTS ALONG THE JOIN ZnS-FeS-GaS AT 900°C

Run no.	Phase	Weight %					Mol. %		
		Zn	Fe	Ga	S	Total	ZnS	FeS	GaS
T027	Sp	27.6	0.0	36.6	36.9	101.1	44.7	0.0	55.3
T039	Wz	25.0	16.1	22.0	37.0	100.1	38.8	29.3	31.9
T047	Sp	36.6	0.0	27.4	36.1	100.1	58.7	0.0	41.3
T050	Z	0.0	16.7	42.7	40.9	100.3	0.0	32.9	67.1
	X	0.0	27.4	32.6	40.3	100.3	0.0	51.3	48.7
T065	Z	0.0	16.5	42.5	40.7	99.7	0.0	32.7	67.3
T066	X	0.0	27.5	32.3	40.6	100.4	0.0	51.4	48.6
T067	X	0.0	27.4	32.6	40.3	100.3	0.0	51.3	48.7
T068	Wz	49.1	0.0	16.5	34.3	99.9	76.0	0.0	24.0
T069	Wz	62.9	0.0	3.8	33.5	100.2	94.7	0.0	5.3
T150	V	16.3	5.1	39.8	39.5	100.7	27.3	10.1	62.6
T151	V	14.7	3.7	41.9	39.2	99.5	25.1	7.3	67.3
T152	V	16.2	3.1	41.2	38.6	99.1	27.7	6.3	66.2
T153	V	16.6	3.4	39.8	38.8	98.6	28.7	6.9	64.4
T154	Wz	29.3	22.6	12.2	35.8	99.9	43.6	39.5	16.9
T155	Wz	32.6	25.3	6.4	35.2	99.5	47.9	43.3	8.8
T156	Wz	18.1	29.3	16.4	35.2	99.0	26.8	50.6	22.6
T157	Wz	17.5	34.0	12.6	35.5	99.6	25.4	57.6	17.0
T158	Wz	16.9	34.3	12.6	35.2	98.8	24.3	58.5	17.2
T159	Wz	18.0	32.0	12.9	35.8	98.7	26.6	55.5	17.9
T160	Wz	29.6	6.2	27.3	35.7	98.8	47.4	11.7	40.9
T161	Sp	37.4	0.4	25.4	36.6	99.8	60.6	0.7	38.7
T162	Wz	35.6	12.5	15.9	35.1	99.1	54.6	22.5	22.9
T163	Wz	46.9	8.1	9.9	34.1	99.0	71.4	14.4	14.2
T164	Wz	52.1	5.2	7.8	35.0	100.1	79.5	9.4	11.1
T165	Wz	55.7	5.0	5.1	34.6	100.4	83.9	8.9	7.2
T166	Wz	13.8	19.0	28.2	38.7	99.7	22.2	35.5	42.3
	V	10.5	10.2	39.3	38.7	98.7	17.7	20.0	62.2
T167	W	10.0	22.2	29.9	38.8	100.9	15.7	40.5	43.8
	V	9.3	12.0	41.2	39.6	102.1	15.0	22.6	62.4
T186	Sp	30.4	0.0	31.8	37.1	99.3	50.6	0.0	49.4
T195	V	16.8	3.1	41.9	38.7	100.5	28.1	6.0	65.9
T196	V	16.8	3.8	40.3	39.2	100.1	28.5	7.5	64.0
T197	Wz	24.2	9.2	29.1	35.8	98.3	38.9	17.2	43.9
T198	Wz	23.3	10.5	28.0	36.9	98.7	37.7	20.0	42.3
T205	V	4.8	14.9	40.4	39.0	99.1	7.9	29.1	63.0
	X	1.7	25.9	33.1	38.7	99.4	2.7	48.2	49.1
T206	V	4.6	12.9	41.4	41.0	99.9	8.0	25.7	66.3
T207	V	5.4	11.4	42.7	40.7	100.2	9.2	22.7	68.1
T208	V	13.2	5.6	41.2	41.5	101.5	22.5	11.3	66.2
T209	V	21.2	2.1	35.8	39.6	98.7	37.1	4.3	58.6

Sp: sphalerite, Wz: wurtzite, Z: Phase Z, X: Phase X, V: Phase V

TABLE 20. CHEMICAL COMPOSITIONS OF SPHALERITE, WURTZITE, PHASE Z, PHASE X AND PHASE V IN EXPERIMENTS ALONG THE JOIN ZnS-FeS-GaS AT 800°C

Run no.	Phase	Weight %					Mol. %		
		Zn	Fe	Ga	S	Total	ZnS	FeS	GaS
T028	Sp	40.3	0.0	23.8	36.3	100.4	64.4	0.0	35.6
T040	Wz	25.4	15.3	21.9	36.9	99.5	39.7	28.1	32.2
T051	Z	0.0	16.9	43.1	40.3	100.3	0.0	32.9	67.1
	X	0.0	26.9	32.7	40.3	99.9	0.0	50.6	49.4
T060	Z	0.0	16.7	43.0	40.2	99.9	0.0	32.7	67.3
T061	X	0.0	27.0	32.3	40.5	99.8	0.0	50.9	49.1
T070	Sp	50.6	0.0	14.7	34.8	100.1	78.6	0.0	21.4
T071	Sp	62.5	0.0	3.6	33.4	99.5	94.9	0.0	5.1
T168	V	17.3	4.7	39.5	37.1	98.6	29.0	9.3	61.8
T169	V	17.1	3.1	42.1	38.7	101.0	28.4	6.0	65.6
T171	Wz	31.5	21.5	11.0	37.4	101.4	47.0	37.6	15.4
T172	Wz	32.6	26.3	5.9	34.9	99.7	47.4	44.7	7.9
T173	Wz	17.9	28.4	17.1	36.4	99.8	26.7	49.5	23.8
T174	Wz	16.3	31.6	15.3	35.5	98.7	24.0	54.7	21.3
T175	Wz	16.1	30.9	15.3	36.9	99.2	24.3	54.2	21.5
T176	Wz	32.6	3.5	27.2	37.9	101.2	52.5	6.5	41.0
T177	Sp	34.8	1.8	26.1	38.2	100.9	56.7	3.4	39.9
T178	Wz	36.4	13.7	14.8	36.5	101.4	55.0	24.2	20.8
T179	Wz	45.4	7.4	10.7	35.2	98.8	70.8	13.5	15.7
T180	Sp	57.5	4.4	3.5	33.1	98.5	87.2	7.9	4.9
T181	Wz	13.7	21.4	25.2	37.7	98.0	21.9	40.2	37.9
T182	Wz	9.5	24.5	27.7	38.1	99.8	14.8	44.7	40.5
	V	6.8	13.4	40.5	39.1	99.8	11.1	26.0	62.9
T199	V	17.6	2.2	39.8	40.2	99.8	30.6	4.4	65.0
T200	V	16.2	3.3	40.7	39.4	99.6	27.8	6.7	65.5
T201	V	17.5	4.0	38.0	39.2	98.7	30.2	8.1	61.7
T202	V	16.2	6.5	36.8	39.2	98.7	27.7	13.0	59.3
	Wz	27.7	9.2	25.7	37.1	99.7	44.4	17.2	38.4
T203	Wz	26.1	9.6	25.5	38.3	99.5	42.5	18.4	39.1
T210	X	1.1	26.7	30.9	40.5	99.2	1.9	50.9	47.2
T211	V	3.5	14.2	40.5	40.0	98.2	6.0	28.6	65.4
T212	V	6.0	11.4	41.3	40.4	99.1	10.4	22.9	66.7
T213	V	9.2	9.7	40.4	40.5	99.8	15.7	19.3	65.0
T214	U	9.2	0.4	58.0	32.1	99.7	14.3	0.8	84.8

Sp: sphalerite, Wz: wurtzite, Z: Phase Z, X: Phase X, V: Phase V

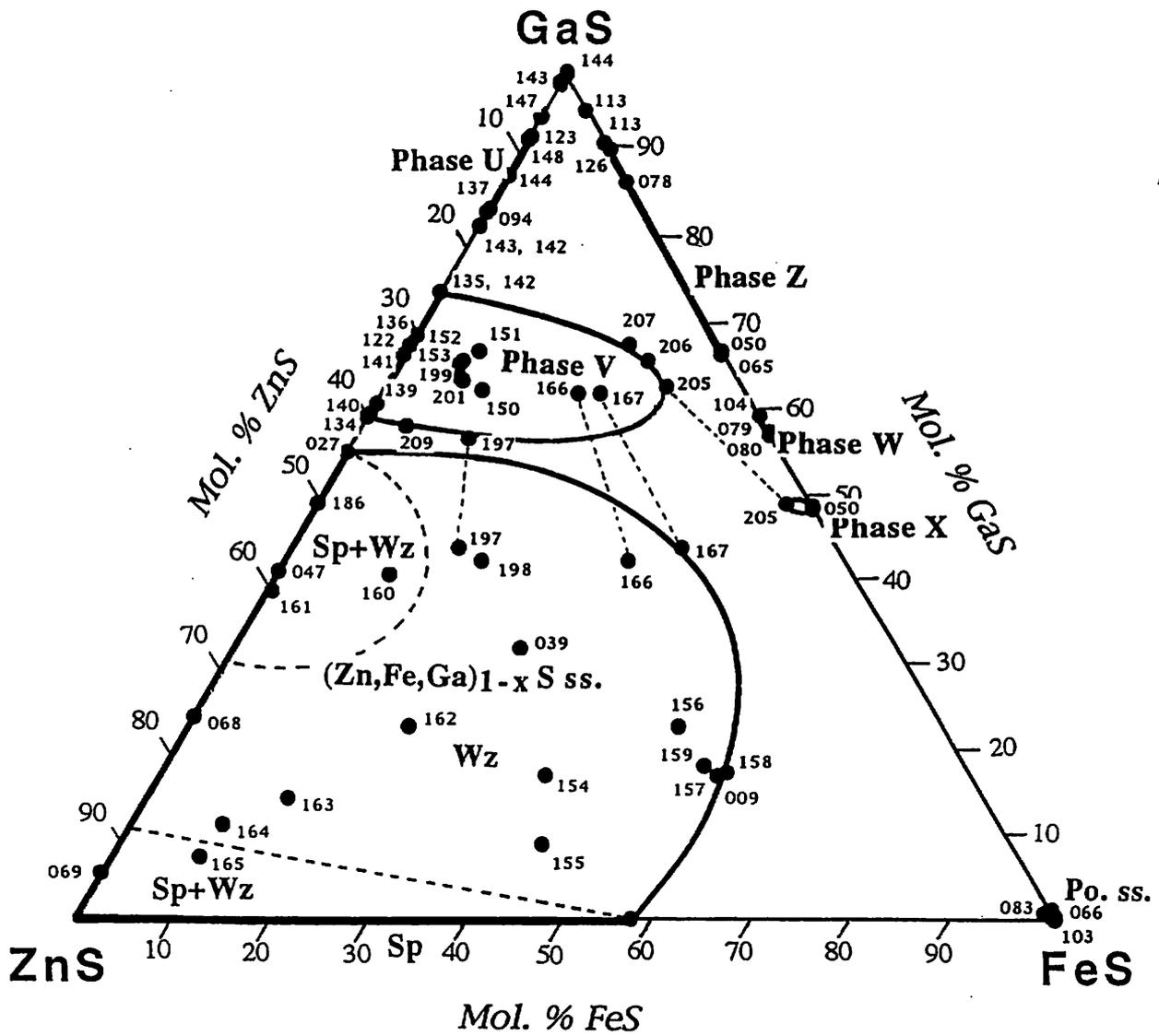


Fig. 9. Isothermal section through the system ZnS-FeS-GaS at 900°C.

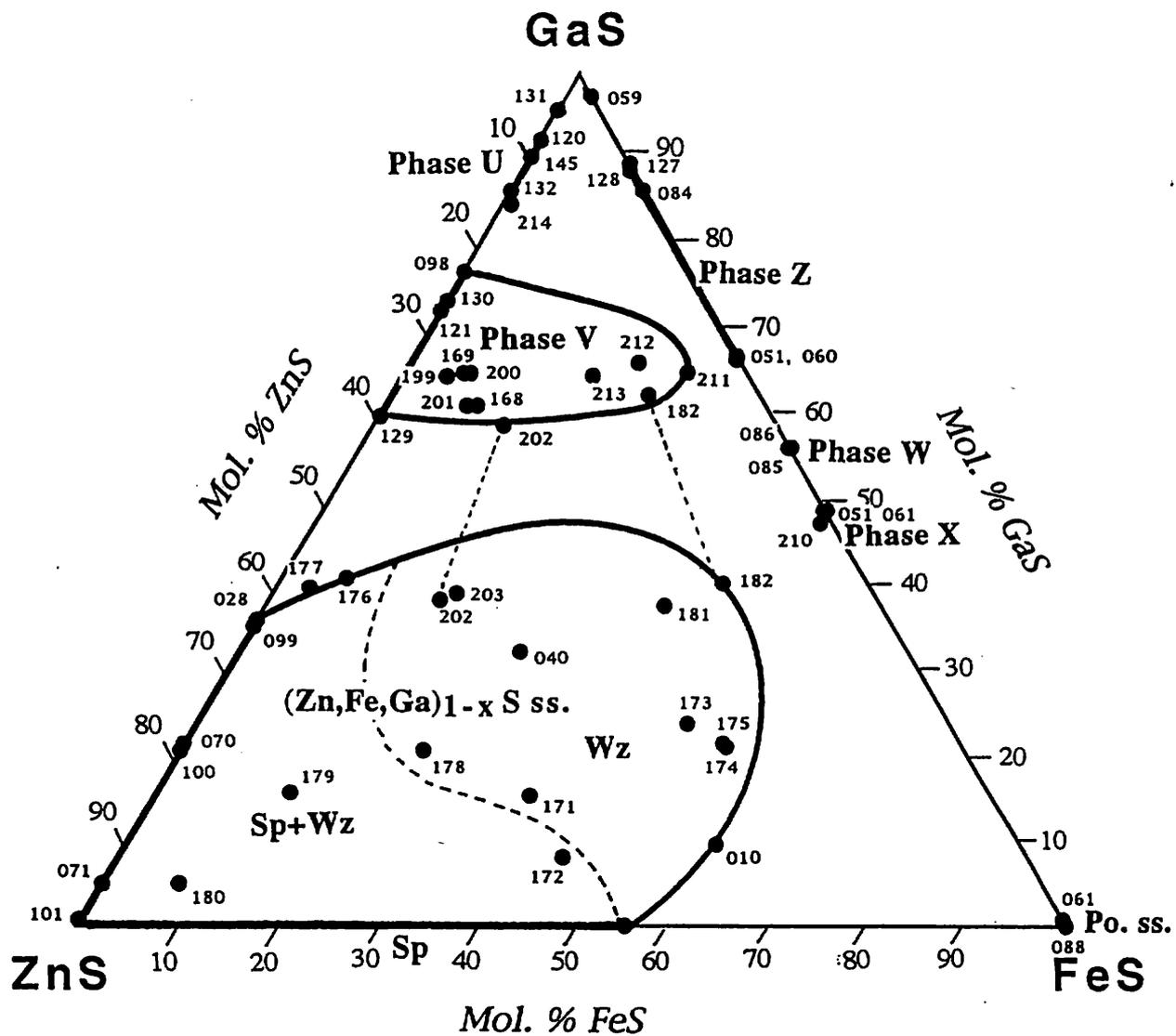


Fig. 10. Isothermal section through the system ZnS-FeS-GaS at 800°C.

TABLE 21. VARIATION OF THE INVERSION RATIO BETWEEN SPHALERITE AND WURTZITE

Run no.	Bulk compositions (Mol. %)	Temp. (°C)	Heating days	Products	Sp-Wz ratio (Mol. % Sp)
T221	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	750	7	Wz+Sp+GaS	30.3
T221'	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	750	25	Sp+Wz+GaS	61.6
T228	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	750	7	Sp+GaS+Ga	100.0
T228'	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	750	25	Sp+GaS+Ga	100.0
T230	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	775	7	Wz+Sp+GaS	34.2
T230'	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	775	25	Sp+Wz+Ga	65.9
T227	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	775	7	Sp+GaS+Ga	100.0
T227'	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	775	25	Sp+GaS+Ga	100.0
T222	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	800	7	Sp+Wz+GaS	44.7
T222'	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	800	25	Sp+Wz+GaS	68.2
T223	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	800	7	Sp+GaS+Ga	100.0
T223'	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	800	25	Sp+GaS+Ga	100.0
T231	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	825	7	Wz+Sp+GaS	46.3
T231'	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	825	25	Sp+Wz+GaS	70.8
T224	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	825	7	Sp+GaS+Ga	100.0
T224'	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	825	25	Sp+GaS+Ga	100.0
T232	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	850	7	Wz+Sp+Ga	49.9
T232'	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	850	25	Sp+Wz+Ga	77.8
T225	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	850	7	Sp+Ga	100.0
T225'	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	850	25	Sp+Ga	100.0
T233	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	875	7	Wz+Sp+Ga	12.5
T233'	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	875	25	Sp+Wz+Ga	57.5
T226	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	875	7	Sp+Wz+Ga	75.3
T226'	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	875	25	Sp+Wz+Ga	61.6
T068	(Wz) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	900	25	Wz+Ga	0.0
T229	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	900	7	Wz+Sp+Ga	23.7
T229'	(Sp) <sub>70</sub> (GaS) <sub>30</sub>	900	25	Wz+Ga	0.0

Sp: sphalerite, Wz: wurtzite

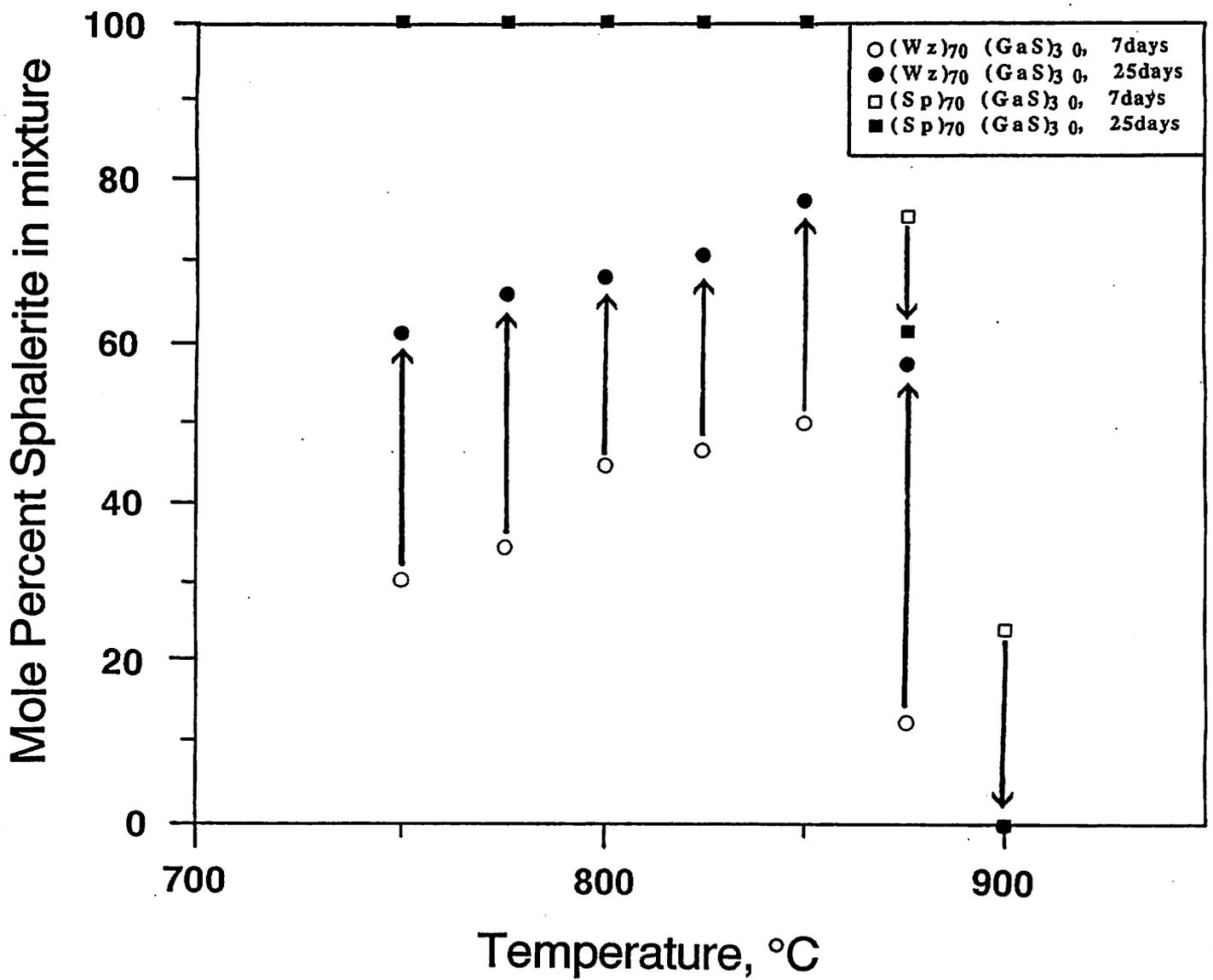


Fig. 11. Variation of the inversion ratio between sphalerite and wurtzite structure.

## IV. Zn-Fe-Ga-S 系の相平衡

### 1. 900℃での相関係

Table 22 に Zn-Fe-Ga-S 四成分系の 900℃ での相平衡実験の結果を示す。反応物質は合成の ZnS, FeS, GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、元素の Zn, Fe, Ga, S の計 8 種類である。加熱期間は 13 ~ 41 日間で、生成物は ice water-quenching 後、反射顕微鏡及び X 線回折法により同定された。同定された相は以下の通りである。

sphalerite, wurtzite, Alloy Y, Phase X, Phase Z, Phase U, Phase V, Phase W, pyrrhotite,  $\alpha$ -iron, zinc-liquid, gallium-liquid, sulfur-liquid, GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

閃亜鉛鉱型相とウルツ鉱型相が共存する場合は、ウルツ鉱型の (100) 面反射と閃亜鉛鉱型の (111) 面反射 + ウルツ鉱の (002) 面反射の反射強度比 (R 値) から、Ueno & Scott (1995) の導いた式を用いて混合相中の閃亜鉛鉱型相の Mol% を計算で求めた。Table 23 に各相の EPMA による分析値を示す。各分析値は、各相の 3~5 ポイント分析の平均値で、測定精度は  $\pm 0.1$  wt. % である。

これらの実験結果及び Barton & Toulmin (1966) 等の Zn-Fe-S 系、Ueno & Scott (1994) の Ga-Fe-S 系、Ueno & Scott (1995) の Zn-Ga-S 系、Ueno, Scott & Kojima (1996) の ZnS-FeS-GaS 系の相平衡研究結果より、900℃ での Zn-Fe-Ga-S 四成分系相平衡図を組み立てると Fig. 12 の様になる。この四成分系の中心をなす最も大きな固溶体は (Zn, Fe, Ga)<sub>1-x</sub>S 固溶体である。この固溶体は Ueno, Scott & Kojima (1996) で示された様に、閃亜鉛鉱型相とウルツ鉱型相及びその混合相の三つの部分からなるが、閃亜鉛鉱型相  $\rightarrow$  ウルツ鉱型相の相転移温度が組成により変化することから起因しているので、この四成分系平衡図ではまとめて、(Zn, Fe, Ga)<sub>1-x</sub>S 固溶体として扱っている。次に比較的大きな固溶体範囲を示すのは Phase V 固溶体である。これは Ueno & Scott (1995) により Zn-Ga-S 系の正方晶系の相として報告されたが、Ueno, Scott & Kojima (1996) により示された様に、Fe もかなり固溶するため Zn-Fe-Ga-S 四成分の固溶体となっている。その他 Zn-Ga-S 面内には立方晶系の Phase U 固溶体が存在するが、Fe はほとんど固溶しない。Ga-Fe-S 面内には閃亜鉛鉱型構造をもつ立方晶系の Phase Z 固溶体、六方晶系の Phase W, 正方晶系の Phase X が存在する。Phase X は Zn を若干固溶するが Phase Z 固溶体及び Phase W は固溶しない。Zn-S 上は閃亜鉛鉱型の ZnS のみが、Fe-S 上は Pyrrhotite 固溶体のみが存在し、Ga と Zn を若干固溶する。Ga-S 上には GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> が存在し、それぞれ小さな固溶体範囲を持っている。Zinc-liquid は Ga よりも Fe を多く、又 Gallium-liquid は Fe よりも Zn を多く固溶する。又 Fe は Fe-Ga 上に  $\alpha$ -iron と Alloy Y の固溶体領域を持ち、Fe-Zn 上に  $\gamma$ -phase の固溶体領域を持つ。Alpha-iron 及び  $\gamma$ -phase の固溶体領域に関しては、Hansen & Anderko (1958) の示した二元合金相平衡図を参考とした。

TABLE 22. EXPERIMENTAL RESULTS FOR THE SYSTEM Zn-Fe-Ga-S AT 900°C

Run no.	Reactants	Bulk compositions (At. %)				Heating days	Products	R-value	Mol % Sp. in mixture
		Zn	Fe	Ga	S				
T009	ZnS+2FeS+GaS+2Fe	10.0	40.0	10.0	40.0	41	Wz+Po+Y		
T022	ZnS+2FeS+2GaS+2Fe	8.3	33.3	16.7	41.7	20	Wz+Y		
T027	ZnS+2GaS	16.7	0.0	33.3	50.0	22	Sp+GaS+Ga		
T033	ZnS+2FeS+4GaS+2Fe	6.2	25.0	25.0	43.8	19	Wz+Y		
T039	ZnS+FeS+GaS	16.7	16.7	16.7	50.0	13	Wz+Y		
T044	ZnS+6FeS+6GaS+2Fe	3.6	28.6	21.4	46.4	17	Wz+Po+Y		
T047	ZnS+GaS	25.0	0.0	25.0	50.0	19	Sp(Wz)+Ga	0.04	88.4
T050	FeS+GaS	0.0	25.0	25.0	50.0	24	X+Z+Y		
T052	ZnS+2FeS+3GaS+2Fe	7.1	28.6	21.4	42.9	19	Wz+Y		
T054	ZnS+2FeS+5GaS+2Fe	5.6	22.2	27.8	44.4	19	V+Wz+Y		
T056	ZnS+2FeS+6GaS+2Fe	5.0	20.0	30.0	45.0	19	X+V+Y		
T064	FeS+9GaS	0.0	5.0	45.0	50.0	21	GaS+Z+Y		
T065	3FeS+7GaS	0.0	15.0	35.0	50.0	21	GaS+Z+Y		
T066	7FeS+3GaS	0.0	35.0	15.0	50.0	21	X+Po+Y		
T067	9FeS+GaS	0.0	45.0	5.0	50.0	21	X+Po+Y		
T068	7ZnS+3GaS	35.0	0.0	15.0	50.0	23	Wz+Ga		
T069	9ZnS+GaS	45.0	0.0	5.0	50.0	23	Wz(Sp)+Ga	0.22	48.1
T078	FeS+6GaS+6S	0.0	5.0	30.0	65.0	24	Z+S		
T079	3FeS+4GaS+6S	0.0	15.0	20.0	65.0	24	W+S		
T080	5FeS+2GaS+6S	0.0	25.0	10.0	65.0	24	W+Po+S		
T082	3FeS+3GaS+8Ga	0.0	15.0	55.0	30.0	24	GaS+Y		
T083	5FeS+GaS+8Ga	0.0	65.0	5.0	30.0	24	$\alpha$ +Po		
T094	ZnS+5GaS+8S	5.0	0.0	25.0	70.0	20	U+S		
T095	3ZnS+3GaS+8S	15.0	0.0	15.0	70.0	20	Wz(Sp)+S	0.35	29.1
T096	5ZnS+GaS+8S	25.0	0.0	5.0	70.0	20	Wz+S		
T097	GaS+3Zn	60.0	0.0	20.0	20.0	20	Sp+Ga+Zn		
T102	FeS+GaS+6Ga	0.0	10.0	70.0	20.0	23	GaS+Ga+Y		
T103	FeS+GaS+6Fe	0.0	70.0	10.0	20.0	23	$\alpha$ +Y+Po		
T104	3FeS+5GaS+4S	0.0	15.0	25.0	60.0	23	W+Z+S		
T106	2FeS+5GaS+6S	0.0	10.0	25.0	65.0	21	Z+S		
T107	FeS+8GaS+2S	0.0	5.0	40.0	55.0	21	GaS+Z		
T108	3FeS+2GaS+10Fe	0.0	65.0	10.0	25.0	21	Po+ $\alpha$ +Y		
T113	FeS+20GaS+8S	0.0	2.0	40.0	58.0	20	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Z+GaS		
T122	ZnS+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	14.3	0.0	28.6	57.1	25	V		
T123	ZnS+4Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.5	0.0	36.4	59.1	25	U		
T126	2FeS+33GaS+30S	0.0	2.0	33.0	65.0	20	Z+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S		
T134	20ZnS+23GaS+14S	20.0	0.0	23.0	57.0	20	V+Sp(Wz)	0.17	57.5
T135	2ZnS+7GaS+2S	10.0	0.0	35.0	55.0	20	V+GaS		
T136	11ZnS+30GaS+18S	11.0	0.0	30.0	59.0	20	V+S		
T137	ZnS+6GaS+6S	5.0	0.0	30.0	65.0	20	U+S		
T139	3ZnS+6GaS+2S	15.0	0.0	30.0	55.0	20	V+Sp+GaS		

TABLE 22. (Continued)

Run no.	Reactants	Bulk compositions (At. %)				Heating days	Products	R-value	Mol % Sp. in mixture
		Zn	Fe	Ga	S				
T140	17ZnS+22GaS+22S	17.0	0.0	22.0	61.0	20	V+Sp(Wz)+S	0.03	91.2
T141	13ZnS+26GaS+22S	13.0	0.0	26.0	61.0	20	V+S		
T142	4ZnS+15GaS+12S	8.0	0.0	30.0	62.0	20	V+U+S		
T143	7ZnS+36GaS+14S	7.0	0.0	36.0	57.0	20	U+V+GaS		
T144	3ZnS+40GaS+14S	3.0	0.0	40.0	57.0	20	U+GaS		
T147	ZnS+10Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.9	0.0	38.5	59.6	20	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +U+GaS		
T148	ZnS+20GaS+8S	2.0	0.0	40.0	58.0	20	U+GaS		
T150	ZnS+FeS+2GaS	12.5	12.5	25.0	50.0	19	V+Y		
T151	ZnS+FeS+4GaS	8.3	8.3	33.3	50.0	19	V+GaS+Y		
T152	ZnS+FeS+6GaS	6.3	6.3	37.4	50.0	19	V+GaS+Y		
T153	ZnS+FeS+8GaS	5.0	5.0	40.0	50.0	19	GaS+V+Y		
T154	2ZnS+2FeS+GaS	20.0	20.0	10.0	50.0	20	Wz+Y		
T155	4ZnS+4FeS+GaS	22.2	22.2	5.6	50.0	20	Wz+Y		
T156	ZnS+2FeS+GaS	12.5	25.0	25.0	50.0	20	Wz+Y		
T157	ZnS+4FeS+GaS	8.3	33.4	8.3	50.0	20	Wz+Po+Y		
T158	ZnS+6FeS+GaS	6.3	37.4	6.3	50.0	20	Wz+Po+Y		
T159	ZnS+8FeS+GaS	5.0	40.0	5.0	50.0	20	Po+Wz+Y		
T160	2ZnS+FeS+2GaS	20.0	10.0	20.0	50.0	20	Wz(Sp)+Y	0.23	46.3
T161	4ZnS+FeS+4GaS	22.2	5.6	22.2	50.0	20	Sp(Wz)+Y	0.14	63.7
T162	2ZnS+FeS+GaS	25.0	12.5	12.5	50.0	22	Wz+Y		
T163	4ZnS+FeS+GaS	33.4	8.3	8.3	50.0	22	Wz+Y		
T164	6ZnS+FeS+GaS	37.4	6.3	6.3	50.0	22	Wz+Y		
T165	8ZnS+FeS+GaS	40.0	5.0	5.0	50.0	22	Wz(Sp)+Y	0.56	11.4
T166	ZnS+2FeS+2GaS	10.0	20.0	20.0	50.0	22	Wz+V+Y		
T167	ZnS+4FeS+4GaS	5.6	22.2	22.2	50.0	22	Wz+V+Y		
T186	2ZnS+3GaS	20.0	0.0	30.0	50.0	23	Sp(Wz)+Ga	0.11	70.5
T195	ZnS+FeS+3GaS	10.0	10.0	30.0	50.0	18	V+Y		
T196	9ZnS+9FeS+22GaS	11.2	11.2	27.6	50.0	18	V+Y		
T197	11ZnS+11FeS+18GaS	13.7	13.7	22.6	50.0	18	Wz+Y		
T198	3ZnS+3FeS+4GaS	15.0	15.0	20.0	50.0	18	Wz+Y		
T205	ZnS+9FeS+10GaS	2.5	22.5	25.0	50.0	20	V+X+Y		
T206	ZnS+7FeS+12GaS	2.5	17.5	30.0	50.0	20	V+GaS+Y		
T207	ZnS+5FeS+14GaS	2.5	12.5	35.0	50.0	20	GaS+V+Y		
T208	ZnS+3FeS+16GaS	2.5	7.5	40.0	50.0	20	GaS+V+Y		
T209	3ZnS+FeS+16GaS	7.5	2.5	40.0	50.0	20	GaS+Y+V		
T229	7ZnS+3GaS	35.0	0.0	15.0	25.0	25	Wz+Ga+GaS		

Sp: Sphalerite, Wz: Wurtzite, Y: Alloy Y, X: Phase X, Z: Phase Z, U: Phase U, V: Phase V, W: Phase W, Po: Pyrrhotite  
 $\alpha$ :  $\alpha$ -iron, Zn: zinc liquid, S: sulfur liquid, Ga: gallium liquid

Sp(Wz): Mixed phases in which Sphalerite predominates

Wz(Sp): Mixed phases in which Wurtzite predominates

TABLE 23. CHEMICAL COMPOSITIONS OF PHASES IN THE Zn-Fe-Ga-S SYSTEM AT 900°C

Run no.	Weight %				Total	Atomic %			
	Zn	Fe	Ga	S		Zn	Fe	Ga	S
<b>Sphalerite</b>									
T027	27.6	0.0	36.6	36.9	101.1	20.1	0.0	24.9	55.0
T047	36.6	0.0	27.4	36.1	100.1	26.9	0.0	18.9	54.2
T097	66.5	0.0	0.7	33.1	100.3	49.4	0.0	0.5	50.1
T160	29.6	6.2	27.3	35.7	98.8	21.9	5.4	18.9	53.8
T161	37.4	0.4	25.4	36.6	99.8	27.4	0.3	17.5	54.8
T186	30.9	0.0	32.3	36.0	99.2	23.0	0.0	22.5	54.5
<b>Wurtzite</b>									
T009	18.6	34.2	10.9	37.8	101.5	12.7	27.4	7.1	52.8
T022	16.1	23.2	23.1	37.0	99.4	11.5	19.3	15.4	53.8
T033	11.4	17.5	32.0	38.3	99.1	8.2	14.6	21.4	55.8
T039	25.0	16.1	22.0	37.0	100.1	17.9	13.5	14.7	53.9
T068	49.1	0.0	16.5	34.3	99.9	36.5	0.0	11.5	52.0
T069	62.9	0.0	3.8	33.5	100.2	46.7	0.0	2.6	50.7
T096	54.5	0.0	10.6	34.6	99.7	40.4	0.0	7.4	52.2
T154	29.3	22.6	12.2	35.8	99.9	20.9	18.9	8.1	52.1
T155	32.6	25.3	6.4	35.2	99.5	23.3	21.1	4.3	51.3
T156	18.1	29.3	16.4	35.2	99.0	13.0	24.6	11.0	51.4
T157	17.5	34.0	12.6	35.5	99.6	12.4	28.1	8.3	51.2
T158	16.9	34.3	12.6	35.2	98.8	11.9	28.6	8.4	51.1
T159	18.0	32.0	12.9	35.8	98.7	12.8	26.7	8.6	51.9
T162	35.6	12.5	15.9	35.1	99.1	26.0	10.7	10.9	52.4
T163	46.9	8.1	9.9	34.1	99.0	34.7	7.0	6.9	51.4
T164	52.1	5.2	7.8	35.0	100.1	38.1	4.5	5.3	52.1
T165	55.7	5.0	5.1	34.6	100.4	40.7	4.3	3.5	51.5
T166	13.8	19.0	28.2	38.7	99.7	9.8	15.7	18.7	55.8
T167	10.0	22.2	29.9	38.8	100.9	7.0	18.1	19.6	55.3
T197	24.2	9.2	29.1	35.8	98.3	17.9	7.9	20.2	54.0
T198	23.3	10.5	28.0	36.9	98.7	17.0	9.0	19.1	54.9
<b>Phase Z</b>									
T050	0.0	16.7	42.7	40.9	100.3	0.0	13.7	28.0	58.3
T065	0.0	16.5	42.5	40.7	99.7	0.0	13.6	28.0	58.4
T078	0.0	6.2	51.6	41.0	98.8	0.0	5.2	34.8	60.0
T113	0.0	4.0	55.9	40.2	100.1	0.0	3.4	37.7	58.9
T126	0.0	4.4	54.8	39.6	98.8	0.0	3.8	37.4	58.8
<b>Phase W</b>									
T079	0.0	22.3	37.8	41.3	101.4	0.0	17.9	24.3	57.8
T080	0.0	22.4	37.7	41.4	101.5	0.0	18.0	24.2	57.8
T104	0.0	20.8	38.4	40.8	100.0	0.0	17.0	25.1	57.9
<b>Phase X</b>									
T050	0.0	27.4	32.6	40.3	100.3	0.0	22.2	21.1	56.7
T066	0.0	27.5	32.3	40.6	100.4	0.0	22.1	20.9	57.0
T067	0.0	27.4	32.6	40.3	100.3	0.0	22.2	21.1	56.7
T205	1.7	25.9	33.1	38.7	99.4	1.2	21.4	21.8	55.6
<b>Phase V</b>									
T122	18.3	0.0	42.2	39.4	99.9	13.3	0.0	28.6	58.1
T134	23.9	0.0	37.5	38.2	99.6	17.4	0.0	25.7	56.9
T135	14.8	0.0	45.4	39.3	99.5	10.7	0.0	31.0	58.3
T136	17.8	0.0	42.5	39.3	99.6	12.9	0.0	28.9	58.2
T139	23.0	0.0	38.7	38.7	100.4	16.6	0.0	26.3	57.1
T140	23.6	0.0	37.7	38.9	100.2	17.1	0.0	25.6	57.3
T141	19.3	0.0	41.3	38.9	99.5	14.0	0.0	28.2	57.8
T142	14.8	0.0	45.6	39.4	99.8	10.7	0.0	31.0	58.3
T150	16.3	5.1	39.8	39.5	100.7	11.6	4.3	26.6	57.5
T151	14.7	3.7	41.9	39.2	99.5	10.6	3.1	28.4	57.8
T152	16.2	3.1	41.2	38.6	99.1	11.8	2.7	28.2	57.4
T153	16.6	3.4	39.8	38.8	98.6	12.1	2.9	27.2	57.8
T166	10.5	10.2	39.3	38.7	98.7	7.6	8.6	26.7	57.1
T167	9.3	12.0	41.2	39.6	102.1	6.5	9.8	27.1	56.6
T195	16.8	3.1	41.9	38.7	100.5	12.1	2.6	28.4	56.9
T196	16.8	3.8	40.3	39.2	100.1	12.1	3.2	27.2	57.5
T205	4.8	14.9	40.4	39.0	99.1	3.4	12.5	27.1	57.0
T206	4.6	12.9	41.4	41.0	99.9	3.3	10.6	27.3	58.8
T207	5.4	11.4	42.7	40.7	100.2	3.8	9.4	28.2	58.6
T208	13.2	5.6	41.2	41.5	101.5	9.2	4.6	27.0	59.2
T209	21.2	2.1	35.8	39.6	98.7	15.4	1.8	24.3	58.5
<b>Phase U</b>									
T094	9.2	0.0	49.7	41.1	100.0	6.6	0.0	33.4	60.0
T123	4.3	0.0	54.3	40.2	98.8	3.1	0.0	37.1	59.8
T137	9.0	0.0	50.0	41.5	100.5	6.4	0.0	33.4	60.2
T142	9.9	0.0	48.3	40.5	98.7	7.2	0.0	32.9	59.9
T143	10.0	0.0	48.3	40.3	98.6	7.3	0.0	32.9	59.8
T144	6.9	0.0	53.3	41.3	101.5	4.9	0.0	35.4	59.7
T148	4.4	0.0	54.8	40.5	99.7	3.2	0.0	37.1	59.7

TABLE 23. (Continued)

Run no.	Weight %				Total	Atomic %			
	Zn	Fe	Ga	S		Zn	Fe	Ga	S
<u>(Ga,Zn,Fe)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solid solution</u>									
T113	0.0	2.1	57.0	40.2	99.3	0.0	1.8	38.8	59.4
T147	3.0	0.0	55.8	40.4	99.2	2.2	0.0	38.0	59.8
<u>(Ga,Zn,Fe)S solid solution</u>									
T064	0.0	0.1	68.4	31.5	100.0	0.0	0.1	49.9	50.0
T082	0.0	0.0	67.8	31.2	99.0	0.0	0.0	50.0	50.0
T102	0.0	0.0	68.6	31.6	100.2	0.0	0.0	50.0	50.0
T143	0.9	0.0	67.6	31.9	100.4	0.7	0.0	49.0	50.3
T144	0.7	0.0	67.9	31.8	100.4	0.5	0.0	49.3	50.2
T148	0.8	0.0	67.1	31.4	99.3	0.6	0.0	49.3	50.1
<u>Pyrrhotite solid solution</u>									
T009	0.0	63.7	0.0	36.6	100.3	0.0	50.0	0.0	50.0
T066	0.0	61.7	0.8	35.9	98.4	0.0	49.4	0.5	50.1
T080	0.0	59.5	0.6	40.0	100.1	0.0	45.9	0.4	53.7
T083	0.0	64.1	0.2	36.7	101.0	0.0	50.0	0.1	49.9
T103	0.0	63.7	0.1	36.5	100.3	0.0	50.0	0.1	49.9
T157	0.4	61.5	0.7	35.7	98.3	0.3	49.4	0.4	49.9
T158	0.1	62.2	0.3	35.9	98.5	0.1	49.7	0.2	50.0
T159	0.1	62.8	0.2	36.2	99.3	0.1	49.8	0.1	50.0
<u>Alloy Y</u>									
T009	0.0	73.7	27.1	0.0	100.8	0.0	77.3	22.7	0.0
T022	0.0	69.3	29.2	0.0	98.5	0.0	74.8	25.2	0.0
T033	0.0	67.1	32.7	0.0	99.8	0.0	72.0	28.0	0.0
T039	0.0	69.2	31.6	0.0	100.8	0.0	73.2	26.8	0.0
T050	0.0	69.8	30.1	0.2	100.1	0.0	74.1	25.6	0.3
T064	0.0	65.0	34.6	0.1	99.7	0.0	70.0	29.8	0.2
T066	0.0	73.6	27.0	0.1	100.7	0.0	77.1	22.7	0.2
T082	0.0	29.7	69.5	0.1	99.3	0.0	34.7	65.2	0.1
T102	0.0	22.2	77.6	0.1	99.9	0.0	26.3	73.5	0.2
T107	0.0	68.0	31.9	0.0	99.9	0.0	72.7	27.3	0.0
T150	0.7	61.6	36.9	0.2	99.4	0.6	66.9	32.1	0.4
T151	0.2	45.0	54.6	0.1	99.9	0.2	50.5	49.1	0.2
T152	0.1	35.9	63.5	0.1	99.6	0.1	41.2	58.5	0.2
T153	0.2	36.5	61.3	0.1	98.1	0.2	42.5	57.1	0.2
T154	0.1	71.1	28.5	0.1	99.8	0.1	75.5	24.2	0.2
T155	0.6	69.6	28.8	0.1	99.1	0.5	74.6	24.7	0.2
T156	0.1	70.1	29.0	0.1	99.3	0.1	74.9	24.8	0.2
T157	0.3	70.8	27.6	0.3	99.0	0.3	75.6	23.6	0.5
T160	0.4	64.3	33.3	0.1	98.1	0.4	70.3	29.1	0.2
T161	0.2	37.8	62.5	0.3	100.8	0.2	42.7	56.5	0.6
T162	0.3	68.3	29.7	0.0	98.3	0.3	74.0	25.7	0.0
T163	0.8	67.7	31.7	0.1	100.3	0.7	72.1	27.0	0.2
T164	0.1	67.3	31.7	0.1	99.2	0.1	72.4	27.3	0.2
T165	0.3	67.0	31.0	0.1	98.4	0.3	72.6	26.9	0.2
T166	0.0	67.1	32.2	0.0	99.3	0.0	72.2	27.8	0.0
T167	0.0	67.1	32.2	0.1	99.4	0.0	72.1	27.7	0.2
T195	0.1	48.8	50.2	0.1	99.2	0.1	54.7	45.0	0.2
T196	0.1	64.0	35.7	0.0	99.8	0.1	69.1	30.8	0.0
T197	0.5	67.5	31.5	0.1	99.6	0.5	72.3	27.0	0.2
T198	0.0	68.9	30.7	0.0	99.6	0.0	73.7	26.3	0.0
T205	0.2	70.3	28.0	0.5	99.0	0.2	75.0	23.9	0.9
T206	0.1	68.4	30.8	0.1	99.4	0.1	73.3	26.4	0.2
T207	0.0	67.2	32.1	0.1	99.4	0.0	72.2	27.6	0.2
T208	0.1	66.4	32.7	0.0	99.2	0.1	71.6	28.3	0.0
T209	0.1	23.2	75.6	0.1	99.0	0.1	27.6	72.1	0.2
<u>α-iron</u>									
T103	0.0	81.5	17.3	0.0	98.8	0.0	85.5	14.5	0.0
T108	0.0	78.4	21.5	0.0	99.9	0.0	82.0	18.0	0.0
<u>Ga liquid</u>									
T068	1.4	0.0	97.9	0.1	99.4	1.5	0.0	98.2	0.3
T069	2.4	0.0	97.0	0.2	99.6	2.6	0.0	97.0	0.4
T097	8.2	0.0	91.4	0.0	99.6	8.7	0.0	91.3	0.0
T102	0.0	1.4	98.2	0.0	99.6	0.0	1.7	98.3	0.0
<u>Zn liquid</u>									
T097	98.1	0.0	1.6	0.0	99.7	98.5	0.0	1.5	0.0

Zn-Ga-Fe-S System  
900°C, Atomic %

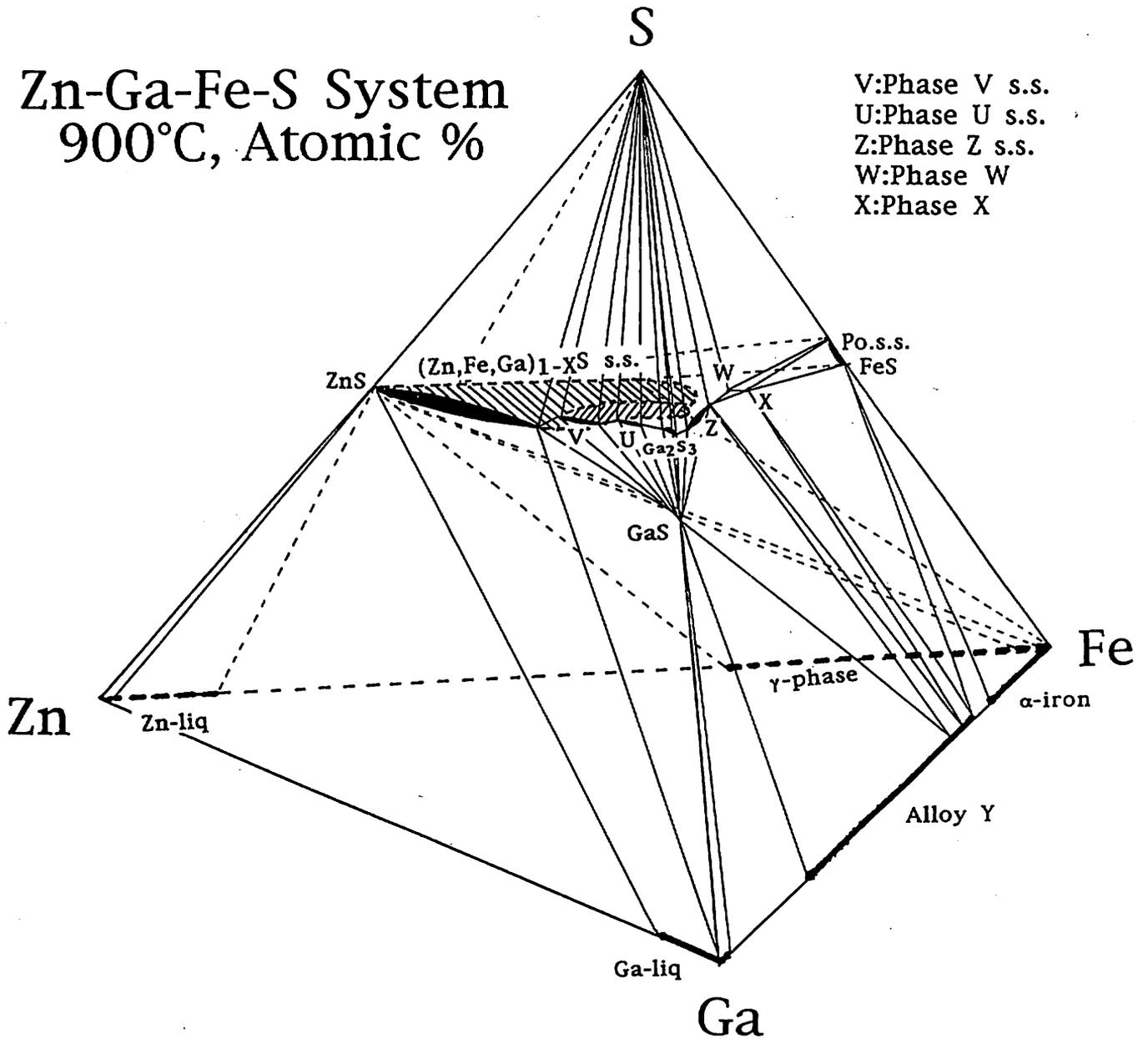


Fig. 12. Phase diagram for the system Zn-Fe-Ga-S at 900°C.

## 2. 800℃での相関係

Table 24 に Zn-Fe-Ga-S 四成分系の 800℃ での相平衡実験の結果を示す。900℃ の場合と同じ様に反応物質は合成の ZnS, FeS, GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、元素の Zn, Fe, Ga, S の計 8 種類である。加熱期間は 26 ~ 62 日間で、生成物は ice water-quenching 後、反射顕微鏡及びX線回折法により同定された。同定された相は 900℃ の場合と同様である。閃亜鉛鉱型相とウルツ鉱型相が共存する場合は、900℃ の場合と同じ様にX線回折強度比から定義されたR値を求め、それから混合相中の閃亜鉛鉱型相の Mol% を計算で求めた。Table 25 に各相の EPMA による分析値を示す。各分析値は、各相の 3~5 ポイント分析の平均値で、測定精度は±0.1 wt. % である。

これらの実験結果及び Barton & Toulmin (1966) 等の Zn-Fe-S 系、Ueno & Scott (1994) の Ga-Fe-S 系、Ueno & Scott (1995) の Zn-Ga-S 系、Ueno, Scott & Kojima (1996) の ZnS-FeS-GaS 系の相平衡研究結果より、800℃ での Zn-Fe-Ga-S 四成分系相平衡図を組み立てると Fig. 13 の様になる。900℃ での場合と同じ様にこの四成分系の中心をなす最も大きな固溶体は (Zn, Fe, Ga)<sub>1-x</sub>S 固溶体である。900℃ の場合と較べると、Zn-Ga-S 面内では Ga の固溶量が減少して大きさでは 2/3 程に減少しているが、Fe の固溶量はそれほど変わっていない。次に Phase V 固溶体が系中央部で大きな固溶体範囲を持っているが、900℃ の場合と較べてその固溶体範囲はほぼ同じである。その他、Zn-Ga-S 面内に Phase U 固溶体が存在しているが、900℃ の場合と較べて半分位の範囲に減少している。Ga-Fe-S 面内に Phase Z 固溶体、Phase W, Phase X が存在しているが、これらは 900℃ の場合と較べるとほとんど変化していない。Zn-S 上では閃亜鉛鉱型の ZnS のみが、Fe-S 上では Pyrrhotite 固溶体のみが存在し、Ga と Zn を若干固溶する。Ga-S 上には GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> が存在し、それぞれ小さな固溶体範囲を持っている。Zinc-liquid は Ga よりも Fe を多く、又 Gallium-liquid は Fe よりも Zn を多く固溶するが、その固溶量は 900℃ の場合と較べると少ない。Fe-Ga 上では、Alloy Y の固溶体領域も 900℃ の場合に較べると小さくなり特に Ga の固溶量が著しく減少する。又、α-iron の Ga の固溶量は 900℃ と較べると 1/3 程に減少する。Zn-Fe 上では α-iron の固溶体領域がのび、γ-phase の固溶体領域は Zn 側にややシフトしている。Alpha-iron 及び γ-phase の固溶体領域に関しては、900℃ と同様 Hansen & Anderko (1958) の示した二元合金相平衡図を参考とした。

TABLE 24. EXPERIMENTAL RESULTS FOR THE SYSTEM Zn-Fe-Ga-S AT 800°C

Run no.	Reactants	Bulk compositions (At. %)				Heating days	Products	R-value	Mol % Sp. in mixture
		Zn	Fe	Ga	S				
T010	ZnS+2FeS+GaS+2Fe	10.0	40.0	10.0	40.0	56	Wz+Po+Y		
T023	ZnS+2FeS+2GaS+2Fe	8.3	33.3	16.7	41.7	34	Wz+Y		
T028	ZnS+2GaS	16.7	0.0	33.3	50.0	28	Sp(Wz)+GaS+Ga	0.14	63.7
T034	ZnS+2FeS+4GaS+2Fe	6.2	25.0	25.0	43.8	26	V+Y		
T040	ZnS+FeS+GaS	16.7	16.7	16.7	50.0	29	Wz+Y		
T045	ZnS+6FeS+6GaS+2Fe	3.6	28.6	21.4	46.4	28	Wz+X+Po		
T048	ZnS+GaS	25.0	0.0	25.0	50.0	31	Sp(Wz)+GaS+Ga	0.06	82.7
T051	FeS+GaS	0.0	25.0	25.0	50.0	30	Z+X+Y		
T053	ZnS+2FeS+3GaS+2Fe	7.1	28.6	21.4	42.9	26	Wz+Y		
T055	ZnS+2FeS+5GaS+2Fe	5.6	22.2	27.8	44.4	30	V+Y+Wz		
T057	ZnS+2FeS+6GaS+2Fe	5.0	20.0	30.0	45.0	30	V+Sp+Y		
T059	FeS+9GaS	0.0	5.0	45.0	50.0	33	GaS+Z+Y		
T060	3FeS+7GaS	0.0	15.0	35.0	50.0	33	GaS+Z+Y		
T061	7FeS+3GaS	0.0	35.0	15.0	50.0	33	X+Po+Y		
T062	9FeS+GaS	0.0	45.0	5.0	50.0	33	X+Po+Y		
T070	7ZnS+3GaS	35.0	0.0	15.0	50.0	35	Sp(Wz)+Ga	0.09	75.3
T071	9ZnS+GaS	45.0	0.0	5.0	50.0	35	Sp(Wz)+Ga	0.16	59.5
T084	FeS+6GaS+6S	0.0	5.0	30.0	65.0	62	Z+S		
T085	3FeS+4GaS+6S	0.0	15.0	20.0	65.0	62	W+S		
T086	5FeS+2GaS+6S	0.0	25.0	10.0	65.0	62	W+Po+S		
T087	3FeS+3GaS+8Ga	0.0	15.0	55.0	30.0	62	GaS+Y+Ga		
T088	5FeS+GaS+8Fe	0.0	65.0	5.0	30.0	62	Po+ $\alpha$ +Y		
T098	ZnS+5GaS+8S	5.0	0.0	25.0	70.0	40	V+U+S		
T099	3ZnS+3GaS+8S	15.0	0.0	15.0	70.0	40	V+Sp(Wz)+S	0.11	70.5
T100	5ZnS+GaS+8S	25.0	0.0	5.0	70.0	40	Sp(Wz)+S	0.11	70.5
T101	GaS+3Zn	60.0	0.0	20.0	20.0	40	Sp(Wz)+Zn+Ga	0.01	97.0
T109	2FeS+5GaS+6S	0.0	10.0	25.0	65.0	40	Z+S		
T110	FeS+8GaS+2S	0.0	5.0	40.0	55.0	40	GaS+Z+Y		
T111	3FeS+2GaS+10Fe	0.0	65.0	10.0	25.0	40	Po+ $\alpha$ +Y		
T120	3ZnS+32GaS+30S	3.0	0.0	32.0	65.0	43	U+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S		
T121	2ZnS+5GaS+6S	10.0	0.0	25.0	65.0	43	V+S		
T127	FeS+20GaS+8S	0.0	2.0	40.0	58.0	40	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Z+GaS		
T128	2FeS+33GaS+30S	0.0	2.0	33.0	65.0	40	Z+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S		
T129	4ZnS+5GaS+2S	20.0	0.0	25.0	55.0	50	V+Wz(Sp)+GaS	0.43	20.8
T130	10ZnS+33GaS+14S	10.0	0.0	33.0	57.0	50	V+GaS		
T131	ZnS+20GaS+8S	2.0	0.0	40.0	58.0	42	U+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +GaS		

TABLE 24. (Continued)

Run no.	Reactants	Bulk compositions (At. %)				Heating days	Products	R-value	Mol % Sp. in mixture
		Zn	Fe	Ga	S				
T132	ZnS+6GaS+6S	5.0	0.0	30.0	65.0	42	U+S		
T133	ZnS+Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	14.3	0.0	28.6	57.1	42	V		
T145	ZnS+4Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.5	0.0	36.4	59.1	43	U		
T168	ZnS+FeS+2GaS	12.5	12.5	25.0	50.0	44	V+Y		
T169	ZnS+FeS+4GaS	8.3	8.3	33.3	50.0	44	V+GaS+Y		
T170	ZnS+FeS+8GaS	5.0	5.0	40.0	50.0	47	GaS+V+Y		
T171	2ZnS+2FeS+GaS	20.0	20.0	10.0	50.0	44	Wz+Y		
T172	4ZnS+4FeS+GaS	22.2	22.2	5.6	50.0	44	Wz(Sp)+Y	0.31	34.2
T173	ZnS+2FeS+GaS	12.5	25.0	12.5	50.0	44	Wz+Y		
T174	ZnS+4FeS+GaS	8.3	33.4	8.3	50.0	47	Wz+Po+Y		
T175	ZnS+8FeS+GaS	5.0	40.0	5.0	50.0	47	Po+Wz+Y		
T176	2ZnS+FeS+2GaS	20.0	10.0	20.0	50.0	47	Wz(Sp)+Y	0.26	41.4
T177	4ZnS+FeS+4GaS	22.2	5.6	22.2	50.0	47	Sp(Wz)+Y	0.06	83.0
T178	2ZnS+FeS+GaS	25.0	12.5	12.5	50.0	44	Wz+Y		
T179	4ZnS+FeS+GaS	33.4	8.3	8.3	50.0	47	Wz(Sp)+Y	0.36	28.0
T180	8ZnS+FeS+GaS	40.0	5.0	5.0	50.0	44	Sp(Wz)+Y	0.20	51.7
T181	ZnS+2FeS+2GaS	10.0	20.0	20.0	50.0	44	Wz+V+Y		
T182	ZnS+4FeS+4GaS	5.6	22.2	22.2	50.0	44	V+Wz(Sp)+Y	0.74	3.9
T199	ZnS+FeS+6GaS	6.3	6.3	37.4	50.0	40	GaS+V+Y		
T200	ZnS+FeS+3GaS	10.0	10.0	30.0	50.0	40	V+Y+GaS		
T201	9ZnS+9FeS+22GaS	11.2	11.2	27.6	50.0	40	V+Y		
T202	11ZnS+11FeS+18GaS	13.7	13.7	22.6	50.0	35	V+Y+Wz		
T203	3ZnS+3FeS+4GaS	15.0	15.0	20.0	50.0	35	V+Y+Wz		
T210	ZnS+9FeS+10GaS	2.5	22.5	25.0	50.0	40	V+X+Y		
T211	ZnS+7FeS+12GaS	2.5	17.5	30.0	50.0	40	V+GaS+Y		
T212	ZnS+5FeS+14GaS	2.5	12.5	35.0	50.0	40	GaS+V+Y		
T213	ZnS+3FeS+16GaS	2.5	7.5	40.0	50.0	40	GaS+V+Y		
T214	3ZnS+FeS+16GaS	7.5	2.5	40.0	50.0	40	GaS+U+Y		
T223	7ZnS+3GaS	35.0	0.0	15.0	50.0	44	Sp+GaS+Ga		

Sp: Sphalerite, Wz: Wurtzite, Y: Alloy Y, X: Phase X, Z: Phase Z, U: Phase U, V: Phase V, W: Phase W, Po: Pyrrhotite

α: α-iron, Zn: zinc liquid, S: sulfur liquid, Ga: gallium liquid

Sp(Wz): Mixed phases in which Sphalerite predominates

Wz(Sp): Mixed phases in which Wurtzite predominates

TABLE 25. CHEMICAL COMPOSITIONS OF PHASES IN THE Zn-Fe-Ga-S SYSTEM AT 800°C

Run no.	Weight %				Total	Atomic %			
	Zn	Fe	Ga	S		Zn	Fe	Ga	S
<b>Sphalerite</b>									
T028	40.3	0.0	23.8	36.3	100.4	29.5	0.0	16.3	54.2
T034	10.9	8.8	40.2	38.6	98.5	7.9	7.5	27.4	57.2
T070	50.6	0.0	14.7	34.8	100.1	37.4	0.0	10.2	52.4
T071	62.5	0.0	3.6	33.4	99.5	46.7	0.0	2.5	50.8
T099	39.8	0.0	23.9	36.8	100.5	29.0	0.0	16.3	54.7
T100	50.2	0.0	13.9	35.9	100.0	36.8	0.0	9.6	53.6
T101	66.2	0.0	0.4	32.7	99.3	49.7	0.0	0.3	50.0
T177	34.8	1.8	26.1	38.2	100.9	25.0	1.5	17.6	55.9
T180	57.5	4.4	3.5	33.1	98.5	43.1	3.9	2.4	50.6
<b>Wurtzite</b>									
T010	221.0	34.2	6.9	36.5	98.5	14.8	28.2	4.5	52.5
T023	15.6	22.6	23.5	37.8	99.5	11.1	18.7	15.6	54.6
T040	25.4	15.3	21.9	36.9	99.5	18.2	12.9	14.8	54.1
T171	31.5	21.5	11.0	37.4	101.4	22.0	17.6	7.2	53.2
T172	32.6	26.3	5.9	34.9	99.7	23.3	22.0	3.9	50.8
T173	17.9	28.4	17.1	36.4	99.8	12.7	23.5	11.3	52.5
T174	16.3	31.6	15.3	35.5	98.7	11.6	26.4	10.3	51.7
T175	16.1	30.9	15.3	36.9	99.2	11.4	25.5	10.1	53.0
T176	32.6	3.5	27.2	37.9	101.2	23.4	2.9	18.3	55.4
T178	36.4	13.7	14.8	36.5	101.4	25.9	11.4	9.8	52.9
T179	45.4	7.4	10.7	35.2	98.8	33.4	6.4	7.4	52.8
T181	13.7	21.4	25.2	37.7	98.0	9.8	18.0	17.0	55.2
T182	9.5	24.5	27.7	38.1	99.8	6.7	20.2	18.3	54.8
T202	27.7	9.2	25.7	37.1	99.7	20.1	7.8	17.4	54.7
T203	26.1	9.6	25.5	38.3	99.5	18.7	8.1	17.2	56.0
<b>Phase Z</b>									
T051	0.0	16.9	43.1	40.3	100.3	0.0	13.9	28.4	57.7
T060	0.0	16.7	43.0	40.2	99.9	0.0	13.8	28.4	57.8
T084	0.0	6.4	51.8	40.9	99.1	0.0	5.4	34.8	59.8
T127	0.0	5.0	53.9	41.4	100.3	0.0	4.2	35.9	59.9
T128	0.0	5.2	53.1	41.1	99.4	0.0	4.4	35.6	60.0
<b>Phase W</b>									
T085	0.0	22.4	36.3	40.9	99.6	0.0	18.3	23.7	58.1
T086	0.0	22.5	36.4	40.8	99.7	0.0	18.3	23.8	57.9
<b>Phase X</b>									
T051	0.0	26.9	32.7	40.3	99.9	0.0	21.8	21.3	56.9
T061	0.0	27.0	32.3	40.5	99.8	0.0	21.8	21.0	57.2
T210	1.1	26.7	30.9	40.5	99.2	0.8	21.7	20.1	57.4
<b>Phase V</b>									
T098	12.8	0.0	47.2	39.6	99.6	9.3	0.0	32.1	58.6
T121	15.7	0.0	44.8	39.7	100.2	11.3	0.0	30.3	58.4
T129	23.2	0.0	37.9	38.2	99.3	17.0	0.0	26.0	57.0
T130	14.9	0.0	45.1	38.4	98.4	11.0	0.0	31.2	57.8
T168	17.3	4.7	39.5	37.1	98.6	12.8	4.1	27.3	55.8
T169	17.1	3.1	42.1	38.7	101.0	12.3	2.6	28.4	56.7
T182	6.8	13.4	40.5	39.1	99.8	4.8	11.2	27.1	56.9
T199	17.6	2.2	39.8	40.2	99.8	12.6	1.8	26.8	58.8
T200	16.2	3.3	40.7	39.4	99.6	11.7	2.8	27.5	58.0
T201	17.5	4.0	38.0	39.2	98.7	12.7	3.4	25.9	58.0
T202	16.2	6.5	36.8	39.2	98.7	11.7	5.5	25.0	57.8
T211	3.5	14.2	40.5	40.0	98.2	2.5	11.9	27.2	58.4
T212	6.0	11.4	41.3	40.4	99.1	4.3	9.5	27.6	58.6
T213	9.2	9.7	40.4	40.5	99.8	6.5	8.0	26.9	58.6
<b>Phase U</b>									
T120	4.2	0.0	55.0	40.6	99.8	3.0	0.0	37.2	59.8
T132	7.4	0.0	51.3	41.4	100.1	5.3	0.0	34.4	60.3
T145	5.4	0.0	53.7	40.6	99.7	3.9	0.0	36.3	59.8
<b>(Ga,Zn,Fe)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solid solution</b>									
T127	0.0	1.2	57.1	40.2	98.5	0.0	1.0	39.1	59.9
T131	2.3	0.0	56.0	40.2	98.5	1.7	0.0	38.4	59.9
<b>(Ga,Zn,Fe)S solid solution</b>									
T059	0.0	0.1	67.7	31.6	99.4	0.0	0.1	49.6	50.3
T087	0.0	0.1	68.4	31.8	100.3	0.0	0.1	49.7	50.2
T130	0.4	0.0	68.0	31.8	100.2	0.3	0.0	49.4	50.3
T199	0.1	0.1	67.9	31.3	99.4	0.1	0.1	49.8	50.0
T200	0.0	0.1	68.8	31.6	100.5	0.0	0.1	50.0	49.9

TABLE 25. (Continued)

Run no.	Weight %				Total	Atomic %			
	Zn	Fe	Ga	S		Zn	Fe	Ga	S
<u>Pyrrhotite solid solution</u>									
T010	0.0	63.2	0.0	36.6	99.8	0.0	49.8	0.0	50.2
T061	0.0	61.8	0.7	36.2	98.7	0.0	49.3	0.4	50.3
T086	0.0	59.7	0.5	39.8	100.0	0.0	46.1	0.3	53.6
T088	0.0	63.7	0.0	36.7	100.4	0.0	49.9	0.0	50.1
T175	0.2	62.7	0.4	36.4	99.7	0.1	49.5	0.3	50.1
<u>Alloy Y</u>									
T010	0.0	73.8	26.1	0.0	99.9	0.0	77.9	22.1	0.0
T023	0.0	72.6	26.3	0.0	98.9	0.0	77.5	22.5	0.0
T034	0.0	70.3	31.0	0.0	101.3	0.0	73.9	26.1	0.0
T040	0.0	69.4	28.1	0.0	97.5	0.0	75.5	24.5	0.0
T051	0.0	69.6	30.2	0.1	99.9	0.0	74.1	25.7	0.2
T059	0.0	66.3	32.6	0.1	99.0	0.0	71.6	28.2	0.2
T062	0.0	71.2	28.2	0.2	99.6	0.0	75.7	24.0	0.3
T087	0.0	36.7	62.4	0.1	99.2	0.0	42.2	57.6	0.2
T168	0.3	65.9	33.3	0.1	99.6	0.3	70.9	28.7	0.2
T169	0.0	36.1	61.9	0.1	98.1	0.0	42.1	57.7	0.2
T170	0.0	39.3	60.5	0.1	99.9	0.0	44.7	55.1	0.2
T171	0.3	73.3	25.7	0.2	99.5	0.3	77.6	21.8	0.4
T172	0.8	70.7	28.2	0.1	99.8	0.7	75.1	24.0	0.2
T173	0.1	71.3	27.9	0.1	99.4	0.1	75.9	23.8	0.2
T176	0.0	66.8	32.8	0.0	99.6	0.0	71.8	28.2	0.0
T177	0.1	38.4	60.7	0.2	99.4	0.1	43.9	55.6	0.4
T178	0.8	69.6	28.7	0.3	99.4	0.7	74.2	24.5	0.6
T179	0.7	69.0	30.1	0.1	99.9	0.6	73.5	25.7	0.2
T180	0.6	68.1	30.4	0.1	99.2	0.5	73.1	26.2	0.2
T181	0.2	71.3	27.8	0.1	98.3	0.3	74.0	25.7	0.0
T182	0.0	69.2	30.0	0.2	99.2	0.0	73.9	25.7	0.4
T199	0.1	39.3	60.0	0.2	99.6	0.1	44.8	54.8	0.4
T200	0.2	39.8	59.7	0.1	99.8	0.2	45.2	54.4	0.2
T201	0.2	64.5	34.0	0.3	99.0	0.2	69.8	29.5	0.5
T202	0.4	70.2	28.0	0.4	99.0	0.4	75.0	23.9	0.7
T203	0.4	66.4	32.4	0.1	99.3	0.4	71.5	27.9	0.2
<u><math>\alpha</math>-iron</u>									
T088	0.0	87.3	12.2	0.0	99.5	0.0	89.9	10.1	0.0
<u>Ga liquid</u>									
T071	2.9	0.0	97.2	0.2	100.3	3.0	0.0	96.6	0.4
T087	0.0	0.7	98.3	0.1	99.3	0.0	1.1	98.7	0.2
T101	5.0	0.0	94.9	0.1	100.0	5.3	0.0	94.5	0.2
<u>Zn liquid</u>									
T101	98.0	0.0	1.0	0.0	99.0	99.1	0.0	0.9	0.0



## V. 謝辞

本研究を行うに際し、硫化鋳物の合成による相平衡学及び金属鋳床学の手ほどきをして頂いた東北大学理学部 苮木浅彦名誉教授、並びに合成実験、X線回折、EPMA分析、反射顕微鏡等についてご指導頂いた東北大学理学部 北風嵐助教授、さらに本研究の進め方について実り多い議論をして頂いたカナダ国トロント大学理学部 S.D. Scott 教授、及び Zn-Fe-S 系の研究について貴重な意見を伺ったチリ国ノルテカトリック大学工学部 小島晶二準教授に深く感謝する。又、福岡教育大学 蔵源一郎教授並びに鈴木清一教授には、X線粉末回折装置並びに走査型電子顕微鏡の使用に関して大変便宜を図って頂き、EPMA 分析試料の作製には福岡教育大学の 高須岩夫氏に大変お世話になった。記して感謝の意を表したい。

平成9年度から2年間にわたり科学研究費補助金（一般研究(C)(2)）を充てることができたことを記し、最終年度に当たって文部省当局に感謝する次第である。

## VI. 文献

- Allen, E.T. & Crenshaw, J.L. (1912): The sulfides of zinc, cadmium and mercury; their crystalline forms and genetic conditions. *Amer. J. Sci.*, ser. 4, 34, 341-396.
- Barton, P.B., Jr. & Toulmin, P., III (1966): Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ Geol.*, 61, 815-849.
- Bernstein, L.R. (1986): Geology and mineralogy of the Apex germanium-gallium mine, Washington County, Utah. *U.S. Geol. Surv., Bull.* 1577.
- Dasarathy, C. (1964): Order-disorder change in Fe-Ga alloys. *J. Iron Steel Inst.* (London) 202, 51.
- Gates, A.S. & Edwards, J.G. (1978): Vapor pressures, vapor compositions, and thermodynamics of the  $ZnGa_2S_4$ - $ZnGa_8S_{13}$  system by the simultaneous Knudsen and dynamic torsion-effusion method. *J. Phys.Chem.*, 82, 2789-2797.

- Goodman, P., Olsen, A. & Whitfield, H.J. (1985): An investigation of a metastable form of GaS by convergent-beam electron diffraction and high-resolution electron microscopy. *Acta Crystallogr.* B41, 292-298.
- Goodyear, J., Duffin, W.J. & Steigmann, G.A. (1961): The unit cell of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr.*, 14, 1168-1170.
- Hahn, H. & Frank, G. (1955 a): Zur Struktur des Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 278, 333-339.
- Hahn, H. & Frank, G. (1955 b): Über die Kristallstruktur des GaS. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 278, 340-348.
- Hahn, H., Frank, G., Klingler, W., Störger, A.-D. & Störger, G. (1955): Über Ternäre Chalkogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium und Quecksilber. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 279, 241-270.
- Hansen, M. & Anderko, K. (1958): Constitution of binary alloys. McGraw-Hill, New York, 1305pp.
- Hutchison, M.N. & Scott, S.D. (1981): Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.*, 76, 143-153.
- Johan, Z., Oudin, E. & Picot, P. (1983): Analogues germanifères et gallifères des silicates et oxydes dans les gisements de zinc des Pyrénées centrales, France; argutite et carboirite, deux nouvelles espèces minérales. *Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.*, 31, 97-119.
- Klemm, W. & Vogel, H.U. (1934): Messungen an Gallium- und Indium-Verbindungen. X. Über die Chalkogenide von Gallium und Indium. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 219, 45-64.
- Kojima, S. (1991): Kinetics of phase transformation from wurtzite to sphalerite under hydrothermal conditions. (abst.). *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, 86, 184 (in Japanese).
- Kojima, S. & Ohmoto, H. (1991): Hydrothermal synthesis of wurtzite and sphalerite at T=350°-250°C. *Mining Geol.*, 41, 313-327.
- Kroll, W. (1932): Legierungen des Galliums. *Metallwirtschaft*, 11, 435-437.
- Kubo, T., Nakato, T. & Uchida, E. (1992): An experimental study on partitioning of Zn, Fe, Mn and Cd between sphalerite and aqueous chloride solution. *Mining Geol.*, 42, 301-309.
- Kullerød, G. (1953): The FeS-ZnS system, a geological thermometer. *Norsk. Geol. Tidsskr.*, 32, 61-147.

- Kullerud, G. (1967): Sulfide studies. In, P. H. Abelson, Ed., *Researches in Geochemistry*, Vol. 2. John Wiley and Sons, 286-321.
- Kullerud, G. & Yoder, H. S. (1959): Pyrite stability relations in the Fe-S system. *Econ. Geol.* 54, 533-572.
- Lieth, R.M.A., Heijligers, H.J.M. & Heijden, C.W.M.V.D. (1966): The P-T-X phase diagram of the system Ga-S. *J. Electrochem. Soc.* 113, 798-801.
- Lieth, R.M.A., Heijligers, H.J.M. & Heijden, C.W.M.V.D. (1967): The vapour pressure and thermal stability of gallium sulfide. *Mater. Sci. Eng.* 2, 193-200.
- Lowe-Ma, C.K. (1990): Powder Diffraction data for  $ZnGa_2S_4$ . *Powder Diffraction*, 5, 4, P. 223.
- Maurel, C. (1978): Stabilité de la blende dans le système Zn-Cd-S. *Bull. Minéral.*, 101, 406-411.
- Nagahara, H. & El Goresy, A. (1984): Yamato-74370: a new enstatite chondrite (EH4). *Lunar Planet. Sci.* 15, 583-584.
- Osadchii, Eu. C. (1991): The kesterite-cernyite and sphalerite-greenockite solid solutions in the system  $Cu_2SnS_3$ -ZnS-CdS at 400°C and 101.3 MPa. *Neues Jb. Miner. Mh.*, H.10, 457-463.
- Pardo, M.P., Dogguy-Smiri, L., Flahaut, J. & Nguyen Huy Dung (1981): Systeme  $Ga_2S_3$ -FeS - Diagramme de phase - Etude cristallographique. *Mat. Res. Bull.*, 16, 1375-1384.
- Rambaldi, E.R., Rajan, R.S., Housley, R.M. & Wang, D. (1986): Gallium-bearing sphalerite in a metal-sulfide nodule of the Qingzhen (EH3) chondrite. *Meteoritics.*, 21, 22-31.
- Rustamov, P.G. & Mardakhaev, B.N. (1964): About the synthetic methods of alloys and compounds in the sulfur-bearing system. *Dokl. Akad. Nauk Azerbaidzhanskoi SSR*, 20(9), 13-15. (in Russ.).
- Scott, S.D. (1974): Stoichiometry of sulfides. In *Sulfide phase equilibria* (J.R.Craig & S.D.Scott), Min. Soc. Am. Short Course Notes, v. 1, Sulfide Mineralogy (P.H.Ribbe, ed.), cs99-110.
- Scott, S.D. & Barnes, H.L. (1971): Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.* 66, 653-669.
- Scott, S.D. & Barnes, H.L. (1972): Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 1275-1295.

- Sheka, I.A., Chaus, I.S. & Mityureva, T.T. (1966): The Chemistry of Gallium. Elsevier, Amsterdam.
- Shima, H., Ueno, H. & Nakamura, Y. (1982): Synthesis and phase studies on sphalerite solid solution in the systems Cu-Fe-Zn-S and Mn-Fe-Zn-S. *Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol., Spec. Issue 3*, 271-280 (in Japanese).
- Smith, F.G. (1955): Structure of zinc sulphide minerals. *Am. Mineral.*, 40, 658-675.
- Strunz, H., Geier, B.H. & Seeliger, E. (1958): Gallit,  $\text{CuGaS}_2$ , das erste selbständige Galliummineral, und seine Verbreitung in den Erzen der Tsumeb- und Kipushi-Mine. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1958, 241-264.
- Tauson, V.L. & Chernyshev, L.V. (1978): The sphalerite-wurtzite transition in isomorphous mixtures of the system ZnS-MnS-CdS-FeS. *Geochem. Intern.*, 15, 33-41.
- Tauson, V.L. & Chernyshev, L.V. & Makeyev, A.B. (1977): Phase relations and structural characteristics of mixed crystals in the system ZnS-MnS. *Geochem. Intern.*, 14, 33-45.
- Ueno T. & Scott, S.D. (1991): Solubility of gallium in sphalerite and wurtzite at 800°C and 900°C. *Can. Min.*, 29, 143-148.
- Ueno T. & Scott, S.D. (1994): Phase relations in the system Ga-Fe-S at 900°C and 800°C. *Can. Min.*, 32, 203-210.
- Ueno T. & Scott, S.D. (1995): Phase relations in the system Zn-Ga-S at 800°C and 900°C. *Can. Mineral.*, 33, 129-136.
- Ueno T., Scott, S.D. & Kojima, S. (1996): Inversion between sphalerite- and wurtzite-type structures in the system Zn-Fe-Ga-S. *Can. Mineral.*, 34, 949-958.
- Woolum, D.S., Brooks, R., Joyce, D., El Goresy, A., Benjamin, T.M., Rogers, P.S.Z., Maggiore, C.M. & Duffy, C.J. (1984): Trace element PIXE studies of Qingzhen (EH3) metal and sulfides. *Lunar Planet. Sci.*, 15, 935-936.
- Wyckoff, R.W.G. (1963): Crystal Structures 1 (2nd ed.). Interscience, New York.