岩石礦物礦床學會誌

第三十卷 第六號

(昭和十八年十二月一日)

研究報文

モリブデン礦に伴ふ後成礦物に就て

Secondary minerals from molybdenite

理學士 須藤俊男 (T. Sudô)

序 言

モリブデン礦に伴ふ後成礦物として、本邦に於ても認められてゐる礦物はモリブデン華 (molybden ocher) とイルセマナイト (ilsemanite)¹⁾ の2つである。この中モリブデン華は從來又はモリブダイト (molybdite) とも稱され、その成分は古くは MoO_3 であらうと想像されてゐて、古い礦物の教科書にもこの礦物の成分として MoO_3 なる式が掲げられてゐることは周知の事實である。然るに 1907 年以來、外國に於ては數人の人がこの礦物の組成を研究して、何れも、この礦物の組成は MoO_3 の如きものでなくて、一種の含水モリブデン酸第二鐵であることを示した。發表されたまゝの化學式を列記すれば第壹表の如くである。

第壹表の結果を通覽するに、この礦物の化學式は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \sim 4\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の式に總括出来るが、 $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び水分の量は相互に完全な一致を示してゐない。そこでこれ等の組成の變動は分析試料の不純に基因する如く一部では考へられ、又特にこのモリブデン華は周知の様に純粹な試

1) イルセマナイトに就ては別の機會に報告する。

第 二 表

著 者 (發表年代)	化 學 式
W. T. Schaller ¹⁾ (1907)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \sim n\text{H}_2\text{O}$
F. N. Guild ²⁾ (1907)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
P. P. Pilipenko (1914)	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
T. H. Smith ³⁾ (1923)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
E. T. Simpson ⁴⁾ (1926)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$
G. Carobbi ⁵⁾ (1927)	$4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{MoO}_3 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$
G. Carobbi ⁶⁾ (1930)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. (人工物)
須 藤	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot \text{aq}$. (四規山産)
須 藤	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot 1\text{MoO}_3 \cdot \text{aq}$. (百年水鉛鐵山産)
須 藤	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot \text{aq}$. (川井産)

1) W.T. Schaller: Zeits. Krist., **44**(1908), 9

2) F.N. Guild: Amer. Journ. Sci., (4), **23**(1907), 455

3) T.H. Smith: Rec. Australian Museum, **14**(1923), 101
Mineralogical Abstracts, **2**(1923-25), 356

4) E.S. Simpson: Journ. Roy. Soc. West Australia, **12**(1926), 57
Mineralogical Abstracts, **3**(1928), 131

5) G.Carobbi: Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli., **33**(1927), Ser.3,53
Mineralogical Abstracts, **4**(1929-31), 139

6) G.Carobbi: Bull. Soc. Nat. Napoli., **41**(1930), 169
Mineralogical Abstracts, **4**(1929-31), 387

料が得難いために Fe_2O_3 の含有も或は不純物に基因するものではないかとの考へが一部にあつた。しかし 1930 年に G.Carobbi はモリブデン酸ソーダと鹽化第二鐵より人工的に $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ なる組成を有する化合物を得た。(但し鹽化カルシウム乾燥器中にて乾燥せる時の成分)。これ以來、この礦物が一種のモリブデン酸第二鐵であることが一般に確からしく認められ、上述の G. Carobbi の得た組成がモリブデン華の純粹なものの組成に相當するものと認められ、この礦物の名前としてはフェリモリブダイト (Ferrimolybdite) なる名前が用ひられる様になつた¹⁾。しかしこの礦物は何分從來の研究の少ない礦物であるので、更に研究を要するのである。

1) W. E. Ford: A Text-book of Mineralogy, 4th Ed. (1932) には從來の Molybdite の項目はとられ、その代りに Ferrimolybdite の項が新しく設けられてゐる。

筆者は東亞に産する主なるモリブデン華の標本を集め、それ等の性質の二三を調査し、併せて從來發表されてゐるモリブデン華の分析結果を再吟味した。得られた結果は以下に記する如くである。

稿を草するに際し、筆者の研究は常に御懇篤なる御指導を賜はつてゐる伊藤貞市先生に厚く感謝を捧げる次第である。又筆者がモリブデン礦に伴ふ後成礦物を調べつゝあつた時に、早速、東北帝國大學渡邊萬次郎教授より御懇篤な御教示を賜はり、貴重な標本の惠與を恭くしたことは筆者の深く感謝に堪えぬ所である。又櫻井欽一氏よりは何時も乍ら標本その他に就き御配慮にあづかつた。ここに厚く感謝する次第である。

産狀及び主なる産地

筆者がこの報告に於て取扱つた標本は下の各産地のものである。

岩手縣九戸郡久慈町（階上村）

富山縣下新川郡黒部（小黑部礦山）

島根縣能儀郡山佐村（山佐礦山）

島根縣大原郡阿用村川井

福岡縣糟屋郡宇美町井野（宇美礦山）

佐賀縣東松浦郡久里村伊岐佐

江原道寧越郡水周面法興里（百年水鉛礦山）

中華民國福建省永泰縣蕉坑村四規山

これ等各産地のモリブデン華は、標本で檢するに大部分は輝水鉛礦—石英脈中の割目に沿ふて生じ、皮革狀を呈し、又は石英塊の微小空隙を満してゐる微小塊をなして産してゐる。但し島根縣川井産のもの及び中華民國四規山のものは甚だしく純粹な、殆んどモリブデン華のみの塊である。後で述べる様に化學分析は主にこの二ヶ所から産するモリブデン華に依り爲されたものである。上記各産地のものは黄色で絹絲光澤が著しく、粉末狀の所が多いが、結晶片の大きい所では最大 Γ 耗大の毛狀纖維の亞平行集合塊である所が見られる。これ等の産狀は上記産地のモリブデン華に限つて見られることなく、廣くモリブデン華の通性として認められる所である。

顯微鏡的觀察

結晶集合片の一片をとつて檢鏡するに、各結晶は幅 $I/I50 \sim I/250$ 程度の細針狀の結晶である。延長方向に直角な面に劈開が完全であるらしい。何となれば細い針でつぶしてゆくと、いくらでも短かく確然と折れてゆくからである。直消光をなし、屈折率は高い。

鏡 檢 分 析

1) 上記各産地のモリブデン華の結晶集合塊の微細片を一片載物ガラスの上に置き、稀鹽酸 ($I:5$) を加へて温めると、容易に分解し、黄色の溶液となる。これを蒸發乾固して尙少しく續けて乾固膜を熱すると、乾固膜の周邊部から暗緑青色に褐色味を帯びた様な着色反應を示す。元來モリブデン酸の鹽酸溶液を蒸發乾固して熱すると、暗緑青色の物質 (一種の酸化物) を生ずることは、モリブデンの一つの特有反應と認められてゐるが¹⁾、モリブデン華の場合は第二鐵が共存するので、上記の様にその色が多少褐色に汚濁されるものと思はれる。

2) 上の如くして得た乾固膜に稀硝酸 ($I:5$) を加へて熱すること二三回に及べば、乾固膜の大半は溶解するから、その中に磷酸ソーダ ($NaHPO_4 \cdot 12H_2O$) の小粒を加へて多少温めると、滴の周邊部に燐モリブデン酸アンモニヤ ($Na_3PO_4 \cdot MoO_3 \cdot xH_2O$) の小粒狀沈澱を生ずる。小さい沈澱であるから 200 倍位に擴大するとはじめて形が見えて来る。元來八面體の結晶であるが、明らかな八面體らしい形よりも、粒狀の形の方がよく目につき、双晶をなして花瓣狀の形に見える場合が多い (第壹圖)。この燐モリブデン酸アンモンを生ぜしめる反應は又逆に磷酸の檢出にも用ひられる。

點 滴 分 析

i) モリブデン華を稀鹽酸 ($I:I$) に分解せしめ、その溶液を一滴濾紙上へ落とし、ロダンカリの溶液 ($2N$) を一滴加へると、チオシアン酸第二鐵

1) L. W. Staples; Amer. Miner., 21(1936) 613

$\text{Fe}(\text{CNS})_3$ の赤色の呈色反應を生ずるが¹⁾、この上に一滴鹽化第一錫の溶液²⁾又はチオ硫酸ソーダの溶液 (1N 水溶液)³⁾を加へると、チオシアン酸第二鐵 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ の赤色の呈色反應は消失し、モリブデンは三價に還元され、 $\text{K}[\text{Mo}(\text{CNS})_6]$ を生じ、この錯鹽の深紅色の呈色反應を示す様になる、(主に滴の周邊部に現はれる)。

第 壹 圖

このモリブデン華の場合の鹽酸の作用は試料を分解せしめるのに役立つのみであるが、若し タングステンが共存する場合には鹽酸は更に重要な役目をする。即ちタングステンが共存する場合には最初に濾紙の上に濃鹽酸を一滴しませて、その上に檢滴を加へると、タングステン酸はその箇所に残まるが、モリブデン酸は毛細現象で周囲へ擴散してゆくことが知られてゐる。故に上の様にして試薬を加へてゆくと、 $\text{K}[\text{Mo}(\text{CNS})_6]$ の赤色の呈色反應は主に斑點の周囲に現はれるのである。タングstenは鹽化第一錫の溶液に依り低級の青色酸化物を生ずる。故にモリブデン酸、タングsten

- 1) モリブデン酸のみの場合は液が黃色に色付く。
- 2) 濃鹽酸中の 1N 溶液。
- 3) 反應板上で行ふ時は亜鉛片でもよい。

酸の兩酸が共存する場合には、滴の中心部は青く、滴の周邊部は赤色に色付く譯である。

磷酸、酒石酸、蟻酸、蓆酸等はモリブデン酸鹽と安定な錯鹽を構成するからこの反應を妨害する。

ii) モリブデン華を稀鹽酸 (1:5) に溶解してこの溶液を一滴點滴板上にとり、キサントゲン酸カリウム (Potassium xanthogenate) $\text{SC (SK) OC}_2\text{H}_5$ の小粒を加へると、赤又は紫を呈する。これは一種の錯鹽の生成に依る。この錯鹽はベンゾール、二硫化炭素、クロロフォルムの様な有機溶液中に溶解するから、小さい試験管中でこの錯鹽を生ぜしめ、上記の如き有機溶液を加へると、生じた紅色がこれ等の有機溶液中へ移りゆくのを見ることが出来る。モリブデン酸と安定な錯鹽を形成する様な蓆酸酒石酸、枸橼酸の様な有機鹽が存在してゐると、この反應は妨害されるが、この反應はモリブデンの反應の中では最も鋭敏な反應である。

定 量 分 析

既に記した様に上記各産地のものの中大部分は皮殻様に母岩に附着してゐるものであるから、純粹な且多くの試料を得ることは困難である。その中、島根縣川井産のもの、中華民國四硯山産のもの、及び朝鮮の百年水鉛礦山産の三つは可成純粹な塊であつて、普通の化學定量分析をなすのに充分な試料が得られたのでこの3つの試料に就て定量分析を行つた¹⁾。

先づこの三つの試料は何れも白金坩堝中に入れて溫度を上昇せしめると 100°C 以下より多少の水分を放出するらしく重量の著しい減少を來す。半ば坩堝のふたをして試料を見てゐると 100°C 附近より一時綠色味を帶び、暗赤熱の程度にすると再び黃色味が強くなる (この時分に冷すと色は灰緑を呈する)。赤熱以上にすると漸次褐色味を帶び、遂に一部は昇華する。昇華したものが冷所へ附着すると黄色の薄い箔狀の物質となる。強熱すれ

1) これ等三産地のものを鏡下に於て特に擴大して檢した結果は、何れも一樣な針狀結晶であつて、二種以上の礦物の混合物でないことを認めた。

ば褐色の粉末状の残渣を残す。

次に定量分析の方法を記する。先づ同時刻に一定量づゝ二回分の試料を秤量する。そしてその一方は Fe_2O_3 , MoO_3 , 不溶解物の分析試料にあて、他方を吸着水分及び灼熱減量の分析試料にあてた。

先づ Fe_2O_3 , MoO_3 等の分析試料にあてた試料は、直ちに溫稀鹽酸 (1:1) に溶解し、不溶解物を濾過する。濾液にアンモニヤを加へてアルカリ性とし、加熱し、鐵を濾別する。この沈澱は再沈澱を行ひ、洗液及び濾液はさきの濾液に合併する。鐵を濾過した溶液を鹽酸で中和し、更に鹽酸を小過剰加へ、氷醋酸 2~3 cc. 醋酸アンモニウム 5 瓦程加へ¹⁾、加熱し、醋酸鉛溶液 (10%) を加へ、白色の沈澱の生じなくなるまで加へ更に少量の醋酸アンモン及び氷醋酸を追加し、煮沸近くまで熱し、一晝夜放置し²⁾ 濾過し、醋酸を含んだ 2% の醋酸アンモン溶液で充分に洗滌する³⁾。濾紙はなるべく低温で炭化、灰化し、磁製坩堝で暗赤熱の程度に加熱し、冷却し、秤量して Pb MoO_4 として秤量する。

次に吸着水分及び灼熱減量の分析試料にあてた試料は先づ空氣浴中に於て $100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ の間の一定温度に熱し、その時の加熱減量を秤量して、 $\text{H}_2\text{O}(-)$ とする。次にその試料をブンゼン燈の弱き焰の上にかざし、徐々に焰を強め減量を求め、減量がなくなり一定の重さとなる所を求め、それまでの全體の減量より、 $\text{H}_2\text{O}(-)$ の量を差引いたものを以て灼熱減量とする。

以上の様な方途で上記三産地の標本の分析を試みたが、尙試みに特にその中の中華民國の四硯山産のものに就き、空氣浴中で各温度に於ける加熱減量を出して見た結果を圖示すれば第貳圖の如くである。他の産地のもの

1) この場合は醋酸アンモンを充分に加へる必要がある。

2) この時はもう一度上澄液に醋酸鉛溶液を滴下して白色沈澱が生ずるか否かを檢する。

3) クロム酸カリ溶液で黄色沈澱の生じなくなるまで洗ふ。

でも恐らくこれと同様な曲線を得ることと思ふが、この圖から明らかな様に 100°C — 110°C 附近は最も曲線の傾斜が急であるから $\text{H}_2\text{O}(-)$ の記載には温度を明記する必要がある。

斯くして分析した結果を表記すれば第貳表の如くであるが、分析結果には次の如き著しい事實が認められた。即ちこれ等の各の分析値は分析を繰返す毎に一定してゐるが、互に他の分析値とは完全な一致を示してゐない。即ちモリブデン華は産地に依り多少組成を異にするやに感ぜられるのであ

第 貳 圖

る。そこで従來の外國に於て發表されてゐる分析値をも再吟味した所、例へば $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ や水分の含有量に於ては互に可成著しい相違を示すのである。よつてこの分析値にあらはれた變動が、不純物又は分析の操作上に基因する如き不規則なものか否かを再吟味すると、 $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の比と $\text{H}_2\text{O}(+)$ 又は灼熱減量との間に規則的な關係がある様に思はれる。そこで試みに灼熱減量は假にこれを $\text{H}_2\text{O}(+)$ と看做して分子比を出し、 $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{H}_2\text{O}(+)$ との間の關係を圖示すれば、第參圖の如くなり、ほぼ兩者の間に直線的關係があることを認めることが出来る。

礦物中の水分の問題は甚だ複雑であるから普通に 100°C — 110°C までの加熱減量を以て吸着水分とすることは礦物全般の分析上必ずしも適當で

第 貳 表

	W.T. Schaller	G. Carobbi	E.S. Simpson	中華民國 四硯山產	百年水鉛 礦 山 產	島 根 縣 川 井 產
MoO ₃	46.77	41.2	62.90	55.85	52.5	56.57
Fe ₂ O ₃	15.95	14.0	17.87	16.75	18.9	17.70
H ₂ O	$\left\{ \begin{array}{l} 11.39 \\ (110^{\circ}\text{C}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4.4 \\ (\text{CaCl}_2) \\ 13.1 \\ (110^{\circ}\text{C}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10.20 \\ (\text{CaCl}_2) \\ 9.95 \\ (250^{\circ}\text{C}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17.82 \\ (103^{\circ}\text{C}) \\ 7.58 \\ (\text{灼熱減量}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 14.3 \\ (103^{\circ}\text{C}) \\ 3.0 \\ (\text{灼熱減量}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20.22 \\ (106^{\circ}\text{C}) \\ 5.66 \\ (\text{灼熱減量}) \end{array} \right.$
不 溶	$\left\{ \begin{array}{l} 4.34 \\ (200^{\circ}\text{C}) \\ 5.50 \\ (\text{MoS}_2) \\ 16.51 \\ (\text{SiO}_2) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4.4 \\ (185^{\circ}\text{C}) \\ 22.4 \end{array} \right.$		1.34	11.1	0.42
合 計	(100.60)	99.5	100.92	99.34	99.8	100.57
MoO ₃	3.23	3.26	3.91	3.70	3.1	3.54
Fe ₂ O ₃						

(註) 從來外國に於て發表されたモリブデン華の分析はこれ以外にも更に3つあるが、こゝでは水分を大體 100°C—110°C より以下のものと、それ以上のものとに分けて分析してあるもののみを掲げた。他は本報文の脚註の文獻を参照され度い。なほ Schaller の分析では分析表に H₂O: 15.87 とあるが、Schaller の報文の本文中に別途に分析せる結果 110°C の加熱減量 11.39%、200° の加熱減量 4.34% とあつたのでそれを採用した。そのため合計に括弧を附して置いた。又 Simpson の分析では鹽化カルシウム乾燥器中にて 10.20% もの減量がある様を示してあるが減量に相當する位の減量があらはれるのではないかと思ふ。

ないことはよく知られた事實である。即ち結晶水でも 100°C 以下より放出されるものもあり、又 100°C 以上で放出される水分にも、結晶構造の重要な構成單位となつて居らず、やはり一種の吸着水分と考へられる例もある。このモリブデン華の場合も水分の性質に就ては現在の所未だ詳細に調べて居らぬので、この水分を 100°C—110°C を境として二分することは全然根本的な意味はないかも知れぬ。唯 100°C—110°C 以下の加熱減量即ちこの場合の H₂O(一) が各分析値に於て全く不規則に變化してゐることは、この中に全くの吸着水分が含まれてゐるからであつて當然と思はれ、こ

れに反して灼熱減量又は $H_2O(+)$ がやはり各分析に於て變化してゐるが、この變化と MoO_3/Fe_2O_3 の變化と或規則的の連關があることは、このモリブデン華の從來の化學分析結果にあらはれた變動の大部分が不純物とか、分析操作に依る不規則なものでなく、その根本に於ては組成それ自身に系統的な規則性的變動があること、從つてその化學式も G. Carobbi の示した

第 參 圖

様な一義的の化學式即ち $3MoO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 8H_2O$ の如く表はし得るものではないことを示すものと考へられるのである。

要 旨

礦床に伴ふ後成礦物の研究の一つとしてモリブデン華に微量定性分析を試みた結果、常に第二鐵、モリブデン、水分の三者を検し、この礦物が既に知られてゐる如く含水モリブデン酸第二鐵であることと抵觸しないことを知つた。次に二三の純粹な試料に就て定量分析を試みた結果では MoO_3/Fe_2O_3 、及び水分の量が相互に完全に一致せず、産地に依つて相違することを認めたが、從來の外國に於て發表された分析値を併せて再吟味してもこの分析値上の變動が認められる。しかもこれ等の全分析値を通じて

$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{H}_2\text{O}(+)$ (又は大體 $100^\circ-110^\circ\text{C}$ 以上の加熱減量) との間にほぼ直線的の關係があることを認めたので斯の如き分析上値の變動は不純物その他に基因する場合の如き不規則なものでないことを知り、従つてその化學式として G. Carobbi の與へた如き一義的な式は不適當であつて $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \sim 4 \text{ MoO}_3 \cdot aq$ とするのが適當であることを認めた。

本研究の費用の一部は日本學術振興會より受けた補助金に依るものである。こゝに同會に對し厚く感謝の意を表する次第である。(東京帝國大學理學部礦物學教室)

兵庫縣大屋礦山浮游選礦精礦の反射顯微鏡的研究

Microscopic studies on floatation concentrate of the Ōya nickel mine

理 學 士 松 隈 壽 紀 (T. Matukuma)

兵庫縣養父郡大屋村大屋礦山¹⁾ のニッケル 礦床は團球狀及び礦染狀の所謂砒化ニッケル 礦石よりなる夏梅²⁾ 式ニッケル 礦體の外に、珪長岩脈に伴ふて發達する粘土狀礦體の二形式を併有する所があるが、砒化ニッケル 礦石を構成する礦物は磁硫鐵礦を始め硫砒鐵礦、少量の黃銅礦、閃亞鉛礦、方鉛礦、黝銅礦と共に、硫鐵ニッケル 礦、紅砒ニッケル 礦、硫砒ニッケル 礦等甚だ多種多様な硫化物、砒化物であるのに對し、粘土狀礦石は硫化物としては從來僅かに黃鐵礦、針ニッケル 礦のみが確認されてゐるに過ぎず、前者の礦石に比較する時著しい相違の存在する事が窺はれる。

然して之等礦石中砒化ニッケル 礦石は製鍊上の難點より利用する處とならず、採礦は専ら粘土狀礦石に進められ、更に浮游選礦に依つて同礦石の硫化物を濃集してゐるが、昭和 18 年 1 月筆者は同礦山を見學の際浮游選礦精

1) 木下龜城、本邦ニッケル 礦床の型式とその特徴、九州礦山學會誌 14(昭 18)128-137. 176-189.

2) 木下龜城、夏梅礦山四近ニッケル 礦床、本誌 14(昭 10) 59-71, 103-108. 15(昭 11) 124-134.