クローム鐵鑛の二、三の問題

Some problems on chromite

北 原 順 一 (Jun-iti Kitahara)

緒 言 クローム鐵鑛の化學成分の概要を地質學雜誌並に「鑛物と地質」に記載しておいた。戰時中米國におけるこの方面の研究が急速に進展して、本邦の研究の追隨を許さないものがあるため、出来るだけ早くその内容を自分のものとし、今後この方面の研究を推進するため、特に一岩石區におけるクローム鐵鑛成分の進化に對する研究の基礎の段階としてこの短評を記することにした。短文を草するに當り、發表の機會を與えられた恩師高橋純一並に渡邊萬次郎兩先生に對し尊敬と感謝の意を表する。

尖晶石族¹⁾ 尖晶石族は $RO \cdot R_2O_3$ の成分の類質同像鑛物である。相當程度現出する鑛物の端成分の式は次の如くである。

Spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$), Galaxite ($MnO \cdot Al_2O_3$), Hercynite ($FeO \cdot Al_2O_3$), Gahnite ($ZnO \cdot Al_2O_3$); Magnesioferrite ($MgO \cdot Fe_2O_3$), Jacobsite ($MnO \cdot Fe_2O_3$), Magnetite ($FeO \cdot Fe_2O_3$), Franklinite ($ZnO \cdot Fe_2O_3$); Trevolite ($NiO \cdot Fe_2O_3$); Magnesiochromite ($MgO \cdot Cr_2O_3$), Ferrochromite ($FeO \cdot Cr_2O_3$)

尖晶石族の 11 の端成分のうち、只 spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$), magnetite ($FeO \cdot Fe_2O_3$), trevolite ($NiO \cdot Fe_2O_3$) の二、三の鑛物が與えられた式の 90% 内の成分にて見出される。クローム鐵鑛は FeO を MgO にて、 Cr_2O_3 を Al_2O_3 及び Fe_2O_3 で置換する結果として、廣い成分範圍がある。

クローム鐵鑛の單位格子の大きさ X線研究によつてクローム鐵鑛の結晶における原子配列が判明して未だ。多くのクローム鐵鑛の單位格子の大

きさは、Richmond が X 線粉末寫眞によつて最近決定した。それによればクロームも第二鐵も殆んど含まないものの cell-edge length は小さく、 $8.103 \text{ \AA unit}$ である。 Cr_2O_3 59.5% を含むものは $8.310 \text{ \AA}$ である。 Cr_2O_3 の含量が増加すると共に cell edge length は $8.3 \text{ \AA unit}$ より増加するが、 Fe_2O_3 の含有量が増加すると、大きさは更に増す。(磁鐵礦の單位の長さは約 $8.4 \text{ \AA unit}$)。FeO 及び MgO の相互の置換によつて格子の大きさに影響を與えるは僅である。Richmond の結果を Cr_2O_3 の含有量に従て打點してみると、 Fe_2O_3 が多少あるところを除いては直線上に大略落ちる。

重量比から單位格子中のイオン數の計算 Bragg によれば尖晶石族の單位格子は $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ 分子を 8 個含有していると云う。この單位格子中の含有數を假定して、單位格子の各金屬の原子の數を分析結果から算出した。それには分子比を求め硅酸鹽礦物等の不純物を差引いて Bragg によつて與えられた様に 8 個の二價の金屬及び 16 個の三價の金屬を假定して單位格子の原子の數を算出した。15 試料は RO の R_2O_3 に對する比が大凡 1.95~1.05 の實驗誤差内にある。計算の例として長野縣大日嶺山一番坑産のものに就て示すと、次の第一表の如くである。

第一表

	wt. %	mol. ratios	calculated mol. ratios	atoms/unit cell
MgO	8.63	216	196	Mg 3.1
FeO	22.21	308	315	Fe++ 4.9
		524	511	8.0
Cr_2O_3	44.31	293	300	Cr 9.3
Al_2O_3	19.14	187	189	Al 5.8
Fe_2O_3	4.39	28	28	Fe+++ 0.9
		508	517	16.0
SiO_2	0.98	16		
total	99.96			

$$\frac{\text{RO}}{\text{R}_2\text{O}_3} = \frac{511}{517} = 0.99$$

Impurity, serpentine: kämmererite = 2:5

Subtracting, serpentine and kämmererite

クロームを含む尖晶石成分 単位格子における三價のイオンの成分量に於ける變化は第一圖に示す様に三角形圖に表わされる。R. E. Stevens¹⁾による三角形圖に投影する事によつてクロームをもつ尖晶石族の簡単な分類が出来る。第一圖の三角圖は端成分をもつ隅から對邊の中心に對角線を引

第 1 圖

くことによつて六成分の分野に分けられる。上部の二部分に落ちる尖晶石族は R_2O_3 における Cr_2O_3 が多量であつて chromite とし、下部左の二部分に屬するものは Al_2O_3 が多くて spinel とし、下部右の部分は Fe_2O_3 が多くて magnetite として分類される。クローム含有の尖晶石族を Stevens は成分に従て次の如く分類した。

- (1) Chromite: $(Mg, \overrightarrow{Fe})O \cdot (Cr, \overleftarrow{Al}, \overleftarrow{Fe})_2O_3$
 A. Aluminian chromite: $(Mg, \overrightarrow{Fe})O \cdot (Cr, Al, \overleftarrow{Fe})_2O_3$
 B. Ferrian chromite: $(Mg, \overrightarrow{Fe})O \cdot (Cr, Fe, \overleftarrow{Al})_2O_3$

1) Steven., R. E. op. cit

(II) Magnetite: $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \overset{\leftarrow}{\text{Cr}}, \overset{\rightarrow}{\text{Al}})_2\text{O}_3$

A. Chromian magnetite: $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$

B. Aluminian magnetite: $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$

(III) Spinel: $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Cr}, \overset{\leftarrow}{\text{Fe}})_2\text{O}_3$

A. Chromian spinel: $(\text{Mg}, \overset{\rightarrow}{\text{Fe}})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$

B. Ferrian spinel: $(\text{Mg}, \overset{\rightarrow}{\text{Fe}})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$

それ等の式において各群の元素は量の多し順に書かれるのである。二重の矢 $\leftrightarrow$ は二元素の何れか一方が他の元素を超過し得られることを示し、一つの矢 $\rightarrow$ は最初に書いた元素が一般に他より多いことを示す。十五試料を三角形圖に投影してみると、若松鑛山南五號産(11)¹⁾の一種が chromian spinel の分野に落ちるが、他の十四種は aluminian chromite に屬するものである。他の分野に屬するものがないのは抜つた試料はクロームの含有の多い三價の鐵の少ない種類のものであるからである。

端成分分析結果には Fe_2O_3 は成分として存し、一般に主成分をなす。Simpson 後には Winchell は FeO 或は MgO の一成分と Cr_2O_3 或は Al_2O_3 の分子と結びつけて四端成分として表わした。斯くの如く單純化したものは便利であるが正確にはクローム鐵鑛の成分を與えない。Stevens は Simpson, Winchell の端成分の表はし方とは別に Fe_2O_3 分子も考慮に入れ、次の如く端成分に就て記述している。第二圖に示される三角柱の頂點は六つの端成分を表わすのであつて、このうち只四つがその立体のうち任意の與えられた成分を定義するに必要とされるのである。立体内で成分を表わすには四つの異つた端成分の表現が用いられる。例えば

1. spinel, magnesiochromite, ferrochromite and magnetite
2. hercynite, magnesiochromite, ferrochromite and magnetite
3. magnesioferrite, magnesiochromite, ferrochromite and spinel

1) 産地番號わ「礦物と地質」6號 昭和22年, 13集 昭和24年に記したものに同じ

4. hercynite, magnesioferrite, magnesiochromite and ferrochromite

十五試料のうち江瀬産のクローム鐵礦を除いてわ上記に録された端成分の1で表すことが出来る。單位格子の端成分の式を Stevens は次式によつて計算した。 $\text{spinel} = \frac{\text{Al}}{2}$ magnesiochromite = $\text{Mg} - \frac{\text{Al}}{2}$ ferrochromite = $\frac{\text{Cr} + \text{Al}}{2} - \text{Mg}$ magnetite = $\frac{\text{Fe}^{++}}{2} = \text{Fe}^{++} + \text{Mg} - \frac{\text{Cr} + \text{Al}}{2}$, 各々の端成分わ單位格子中の原子數で與えられる。端成分の重

第 二 圖

量比わ單位格子の式に端成分の分子量を掛け100%に計算して求める。端成分の式の百分比は端成分の式を100倍して8で割ればよい。端成分の式の百分比は次の第二表の如くである。(端成分の重量比は「礦物と地質」13集に記載)。尖晶石成分の多いわ京都河守鑛山,

中國若松鑛山産のものであり, 苦土クローム鐵鑛成分の多いのは北海道春日鑛山産のものであり, クローム鐵鑛成分の多いは貴美内川砂鑛中のもの及び九州八木山産のものであり, 磁鐵鑛成分の比較的多いは北海道日東鑛山, 長野縣大日鑛山産のものである。

第二表

Locality No. End members	貴美内砂 礦 2	春日鑛山 3	日東鑛山 4	糖平鑛山 9	大日鑛山 一 5	大日鑛山 二十 6	河守鑛山 7
Spinel	17.5	31.3	13.8	30.0	36.3	38.8	48.7
Magnesio-chromite	11.3	43.8	31.2	21.3	2.5	3.7	8.8
Ferro-chromite	68.8	22.5	47.5	45.0	56.2	50.0	40.0
Magnetite	2.4	2.4	7.5	3.7	5.0	7.5	2.5

Locality No. End members	若松鑛山 七 10	若松鑛山 南五 11	赤石鑛山 六 12	赤石鑛山 元山 13	八木山 14	鷺谷 8	海添 15
Spinel	47.5	55.0	25.0	23.7	12.5	27.5	25.0
Magnesio-chromite	20.0	23.8	11.3	20.0	11.3	35.0	36.3
Ferro-chromite	30.0	20.0	58.7	55.0	73.7	36.2	36.2
Magnetite	2.5	1.2	5.0	1.3	2.5	1.3	2.5

クローム鐵鑛の化學成分 クローム鐵鑛の化學成分は第二圖の如く、W. D. Johnstonによつて案出された尖晶石成分の三角柱に最もよく示すことが出来るのであつて、Stevensによつて記述された。Stevensは單位格子の二價及び三價の原子數の關係を投影して類質同像の範圍を示したが、T. P. Thayerは R_2O_3 における Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 の分子比にて又ROにおける MgO , FeO の分子比で述べている。筆者はT. P. Thayerに倣ひ R_2O_3 並にROの分子の百分比をそれぞれ求め第三圖に投影してみた。尖晶石、苦土クローム鐵鑛の上部から磁鐵鑛の隅の方向に曲線で下方に延ぞ苦土磁鐵鑛から振れ去る類質同像の帶に落ちる。クローム鐵鑛の化學式を R_2O_3 , RO 成分の分子比で述べることは便利であり、 Fe_2O_3 及び FeO の差によつて直ちに計算することが出来るから Fe を略して次の如く書く。例えば日東鑛山産(4)のものは $Cr_{78} Al_{14} Fe_8 (Mg_{44} Fe_{56})$ お $Cr_{78} Al_{14} (Mg_{44})$ の如く短い式に直す。(他の産地のもの省略)。

第 三 圖

この方法で記

$MgO \cdot Fe_2O_3$ すると、クロー

ム鐵鑛の成分

は比率によつ

て示され、圖

上に容易に投

影出来る。又

ノルム成分は

一目で判る。

ノルム成分は

次の第三表の

如くである。

クローム鐵鑛

のノルム成分

はクローム鐵

第 三 表

Locality No.	2	3	4	9	5	6	7
Norms							
Chromite (Mg, Fe) Cr_2O_4	80.1	66.3	78.7	66.3	58.7	52.7	48.8
Spinel (Mg, Fe) Al_2O_4	17.5	31.3	13.8	30.0	36.3	38.8	48.7
Magnetite $FeFe_2O_4$	2.4	2.4	7.5	3.7	5.0	7.5	2.5
MgO/FeO	29/71	75/25	44/56	51/49	38/62	42/58	57/43

Locality No.	10	11	12	13	14	8	15
Norms							
Chromite (Mg, Fe) Cr_2O_4	50.0	43.8	70.0	75.0	85.0	71.2	72.5
Spinel (Mg, Fe) Al_2O_4	47.5	55.0	25.0	23.7	12.5	27.5	25.0
Magnetite $FeFe_2O_4$	2.5	1.2	5.0	1.3	2.5	1.3	2.5
MgO/FeO	67/33	78/22	36/64	43/57	24/76	62/38	59/41

鐵と其の硅酸鹽環との間の化學的關係を最もよく示すのである。クローム鐵礦の MgO の FeO に對する比を關係せねばならない母岩における MgO の FeO に對する比に容易に比較することが出来る。ノルム尖晶石のノルムクローム鐵礦並にノルム磁鐵礦に對する比の變化は取巻く母岩の成分に對し反映せねばならない。(クローム鐵礦の化學成分と母岩との關係の概要は「礦物と地質」13 集に記載) 筆者の扱つたクローム鐵礦の組成は大凡 $\left(\frac{4\text{MgO}}{\text{FeO}}\right) \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ と $\left(\frac{\text{MgO}}{3\text{FeO}}\right) \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ の間にある。 FeO の分子比を Fe_2O_3 の値に換算し Fe_2O_3 の分子比に加え $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , MgO の百分比を算出すると、次の第四表の如くなる。Dowell-Robertson¹⁾ の構造を表す圖に投影してみると、一所に集る。(「礦物と地質」6 號参照)。このことわクローム鐵礦の組成には大きな變化がなく各地方の岩石區に賦存していることを意味するものであらう。

第 四 表

Locality No.	1	2	3	4	9	5	6	7	10	11	12	13	14	8	15
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	67	62	55	54	54	57	54	57	51	51	57	56	62	56	55
Fe_2O_3	17	21	7	19	15	20	21	11	10	6	21	17	23	10	12
MgO	16	17	38	27	31	23	25	32	39	43	22	27	15	34	33

Simpson, Winchell は前記した如く 尖晶石族わクローム鐵礦, 苦土クローム鐵礦, ヘルシン石, 尖晶石の四端成分から成るものとして分類したのであるが, spinel-chromite 系の多くの礦物には第 5 の變種磁鐵礦が通常加わつてゐる。 Cr_2O_3 , Al_2O_3 に比し Fe_2O_3 分子が少量である場合は誤差は幾分あるものとしても便宜上 Simpson, Winchell の兩圖に適用することは出来る。併し或一定の制限を越えると、その方法は適用することが出来ない。尖晶石族わ その構造に FeO , Fe_2O_3 を約 15% 迄取ることが出来ると云うから、尖晶石と磁鐵礦と同時に岩漿から生成することは出来るが、

1) F. Caeser und K. Konopicky: Chemie der Erde, 13, 192—205, 1940

完全固溶體をなす尖晶石とクローム鐵礦は同時に生成する事を得ない。人工尖晶石を結晶溶液において60%迄余分の Al_2O_3 で造られる事が明になつて来ている。又磁鐵礦から Fe_2O_3 を生じうると同様に尖晶石中の FeO 、 Fe_2O_3 は結晶構造を破壊することなく Fe_2O_3 に變り得べきであるから、 Al_2O_3 及び Fe_2O_3 は尖晶石族の結晶構造に無制限ではないが存在することが出来る。この事實から 2FeO が Fe_2O_3 に Fe_2O_3 が 2FeO に變化する事、化学分析から尖晶石分子を計算してみても必然的であることお裏付けるものである。G.M. Brownell¹⁾ は反射顯微鏡的に浸染した或わ低品位クローム鐵礦に遊離赤鐵礦の存在するのを立證した。高品位鐵礦には赤鐵礦の包裹が多く、分析結果からも示されなかつた。尙お Brownell は遊離しない Fe_2O_3 はクローム鐵礦と固溶體をなすことを暗示した。米國における多へのクローム鐵礦の分析中にはクロームをもつ磁鐵礦及び尖晶石の成分を示すものがあるが、磁鐵礦及尖晶石がクローム鐵礦と固溶體をなすことを示すものである。(最近北海道大學理學部鈴木醇研究室でも反射顯微鏡的にクローム鐵礦中に赤鐵礦の存在を見出した。)(昭和24年5月20日稿)

秋田縣相内鑛山の地質鑛床 (2)

Geology and ore deposits of the Ainai Mines,
Akita Prefecture. (2)

竹 内 常 彦・南 部 松 夫
(T. Takeuti and M. Nanbu)

金山澤鑛床産閃亜鉛鑛

既述の如く金山澤鑛床は坑道埋没して坑内の状態を観察することは出来なかつたが、偶々畑澤坑より探掘した時坑を観察中、小空洞中に0.5乃至

岩石礦物學學會誌 第34卷 第1號 昭和25年3月

1) Bateman, J. D: *Am. Min.* **30**, 596—600, 1946