北海道大玖鉱山産緑鉛鉱について*

On the Pyromorphite from the Taikyū Mine, Hokkaido

牟田 邦彦** (Kunihiko Muta)

石森 富太郎*** (Tomitaro Ishimori)

前 言

大玖鉱山¹⁾は北海道後志国磯谷郡南尻別村上目名にあつて、鉱体は訓縫統に属する緑色凝灰岩または角礫凝灰岩中に胚胎し、数多くの細脈よりなる黒、鉱々床である。鉱体の上部は著しく酸化し、所謂「土鉱」を形成し、この土鉱より鉛、亜鉛の二次鉱物と共に美麗な緑鉛鉱の産出することが知られている。²⁾ 筆者等は今回木下教授によつて採集せられたこれらの緑鉛鉱の美晶を得る事が出来たので、こゝにその試料に就いて化学成分、X線粉末写真およびその他の諸性質に就て検討した結果を報告する。

なお化学分析、放射能および比重の測定等は石森により、その他は牟田がそれぞれ分担研究を行つた。

試 料

試料は褐鉄鉱、重晶石、石英、カオリン質粘土鉱物、絹雲母、白鉛鉱および異極鉱等を生じた土鉱の空洞や裂隙に生じたもので、一般に空洞に生じたものは緑色青緑色の美晶をなして産し、細い割目を満して産するものは常に微細な結晶集合体よりなり黄色～帯緑黄色を示す。しかして前者は母岩の表面を覆う褐鉄鉱の殻や更に後者をも覆つて、いずれの二次生成鉱物よりも遅れて、最も後期に生じている。

しかし顕微鏡下における光学的性質には両者の間に顕著な差違を認めず、前者は後者に比べて多色性がやゝ強く、かつ包有物に乏しい。なお前者は結晶の大きさ最大 8mm×2mm、一般に 5~3mm×1mm 程の美晶をなし、他に何等随伴鉱物を認めぬが、後者は 0.01mm×0.003mm 程の微細な結晶集合体よりなり、多くは二次的に破砕された重晶石を包裹したり、褐鉄鉱、白鉛鉱等

* 1953年4月30日受理

** 九州大学工学部採鉱学教室

*** 九州大学理学部化学教室

第 1 図

0.005 mm

黄色緑鉛鉱，重晶石を包有して土鉱の割目に生じた。

A……重晶石

L……褐鉄鉱

P……緑鉛鉱

と共生して産する。(才1図)

以上のうち空洞に生じた結晶を他の鉱物が混じらないように双眼顕微鏡下で入念に選別したものを，分光化学分析用，微量定量分析用，熱天秤及び粉末写真用に四分した。

結 晶 形

才2図(イ)に示すが如く $m(10\bar{1}1)$ および $c(0001)$ を主面とする柱状結晶でこれに小さく $a(11\bar{2}0)$ 及び $x(10\bar{1}1)$ が加わる。

外観単晶と思われるものでも才2図(ロ)にみるが如く，多数の小結晶の連晶よりなり，このため多少 m 面は彎曲してビール樽状をなし， c 面には凹みまたは空洞を生ずる。

また才2図(ハ)に示すが如き $(11\bar{2}2)$

第 2 図

(イ)

$c(0001)$

$m(10\bar{1}0)$

$a(11\bar{2}0)$

$x(10\bar{1}1)$

(ロ)

単晶と思われるものでも多数の結晶の連晶よりなることが知られる。

(ハ)

双晶

(数字の単位はmm)

を双晶面³⁾とする双晶をなすものもみられる。

光 学 的 性 質

顕微鏡下では一軸性、強い多色性を示し、O=緑色、E=黄～帯緑黄色、 $O>E$ 、光学性は負である。

前述の如く肉眼的には緑色を示すものと、黄色のものとがみられるが、いずれも一軸性で多色性に若干の差違がみられるのみで他の光学性には顕著な差はみられない。

放 射 能

緑鉛鉱には著量のラヂウムを含むものが記されているが⁴⁾、ラヂウムを含むならば後エマナチオン族を生じている筈で、ガイガミューラー計数器によりその β ; γ 線が検出される筈である。ところが本試料の放射能をガイガミューラー計数器で測定した結果、その強さは極めて微弱であり所謂radiopyromorphite ではないと思われる。

比 重

緑鉛鉱の比重は純粋なものでは $G=6.5\sim 7.1$ (7.04 ± 0.04 のものが多い) を示し、鉛の代りにカルシウムが入ると比重は 5.9 迄減じ、逆に燐の代りに砒素が入ると 7.28 迄増加するこれが知られている。大玖鉱山産のものは 6.78 (15.5°C) を示し、上述の純粋なものとの比重の範囲に入る。

化 学 分 析

(i) 分光化学分析

島津製作所製 QM60 型石英分光写真器を用い弧光法に依り次の如き条件で撮影を行った。

補助電極：炭素棒 露出時間：1時間 乾板：富士プロセス
電 流：4A 電 圧：直流 100V

検出された輝線は才1表の如くであつて僅かに銀、銅及び砒素が不純物として観察された。

(ii) 湿式法による定性分析

少量の試料に硝酸を加えて僅かに加熱して全く溶解し之を二分して一部を塩素検出に残部を他の成分の検出に用いた。

試料の硝酸溶液に硝酸銀溶液を滴下し塩化銀の沈澱生成を確かめ塩素を

第1表 緑鉛鉱の分光化学分析 (2500~3500迄)

(i) 緑色のもの

(ii) 黄色のもの

波 長 (Å)	元 素	強 度	波 長 (Å)	元 素	強 度
2780.3	As	V.W	2598.1	Sb	V.W
2860.6	As	V.V.W	2721.5	Ca	V.W
3280.8	Ag	V.W	2770.0	Sb	V.W
3247.7	Cu	V.W	2878.0	Sb	V.W
3274.0	Cu	V.W	3029.9	Sb	V.V.W
3383.0	Ag	V.W	3159.0	Ca	V.W
(主成分の輝線は示していない。又鉄の輝線も黄色のものではみられるが、示していない) V.W 非常に弱い V.V.W 極めて弱い ? 疑わしいもの			3179.5	Ca	V.V.W
			3280.8	Ag	?
			3247.7	Cu	V.V.W
			3274.0	Cu	V.V.W
			3350.2	Ca	V.V.W
			3501.3	Ba	V.V.W

検出した。

試料の硝酸溶液に硫酸を加え、はげしく濃縮し硝酸を追いだした後水で処理し硫酸鉛の白色沈澱生成により鉛を確認した。硫酸鉛を濾別した濾液の一部に塩酸を加えて強酸性となし、硫化水素を通じたが硫化砒素の黄色沈澱が見られない故、砒素は分光化学分析においては検出されているが、次の定量分析の対象とはならない程度の量しか存在しないと判断した。また硫酸鉛の濾液に稀硫酸酸性で硫化水素を通じても沈澱を生ぜず、分光化学分析に検出されている銅及び銀も硫酸鉛に共沈して失う程度の量と判断された。

磷酸根は次の定量分析において述べる如き方法により多量の沈澱を生ずる故明らかに確認された。

以上 (i) 及び (ii) の定性分析により、不純物の少い試料と結論される。

(iii) 定量分析

(a) 塩素の定量 粉末試料 25.2mg を稀硝酸に溶解した後、Volhard法により塩素を滴定により求めた。すなわち上述の試料硝酸酸性溶液に 2ml の0.05150n 硝酸銀標準溶液を加えて生ずる塩化銀の沈澱を濾別した後、鉄明礬を指示薬として、濾液中の過剰の銀を 0.04154n ロダンカリウム標準溶液で逆滴定し、2.51%Cl を得た。

(b) 硫酸塩として鉛の定量⁷⁾ 試料 19.0mg をとり硝酸溶液とし、硫酸を加え白煙を生ずる迄濃縮した後、水を加え不溶の硫酸鉛をこし取り、白

金ルツボ中で静かに焼いて硫酸鉛として 21.26mg を秤量した。これは 82.4 PbO に相当する。

(c) 鉛の沃素滴定⁸⁾ 上の様にして分離した硫酸鉛を醋酸ナトリウム—醋酸溶液にとかし、重クローム酸カリウムを加えてクロム酸鉛を沈澱させる。これを濾別洗滌後、塩酸—塩化ナトリウム溶液にとかし、沃化カリウムを加えて生ずる遊離沃素を澱粉を指示薬として 3.321mg PbO/cc の力価を有するチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定した。実験には 10mg 前後の試料を用い、操作はマイクロビーカー濾棒などを使用する微量法によつた。諸試薬の量もしたがつて常法の百分の一に縮小した。結果は才 2 表に示す。

(d) 燐酸根の定量⁹⁾ 上項の硫酸鉛を濾別した濾液にアモニヤ水の過剰を加え湯浴上で蒸発乾涸した後、約 2.6ml の水に溶かし之に硫酸含有硝酸(硫酸比重 1.84 のもの 3ml を硝酸比重 1.19~1.21 の 100ml に加えたもの) 0.4ml を加えて、沸騰水中に浸し加熱した後、振盪しながら液の中央に硫酸モリブデン試薬¹⁰⁾ 3ml を注加し、3 分間放置した後 30 秒振盪する。1~2 時間放置した後濾棒を用いて吸引濾別し、濾液はすて、沈澱は少量の硝酸を加えて微酸性となした 2% 硝酸アモニウムで 4~5 回、最後にアセトンで 2 回洗滌する。沈澱をふくむマイクロビーカーおよび濾棒を低圧(水銀柱 100mm 以下)の下に約 30 分間室温で放置し燐モリブデン酸アンモニウム (P_2O_5) に対する係数 0.0333) として秤量する。

結果は才 2 表に鉛の結果と共に示す。

第 2 表 鉛及び燐酸の定量結果

供試量	消費した $Na_2S_2O_3$ 溶液	PbO%	燐モリブデン酸アモニウム	P_2O_5 %
14.8mg	3.77ml	84.6	69.1mg	15.6
8.4	2.07	81.2	36.5	14.4
平均	—	82.9	—	15.0

(e), (a) より (b) までの結果をまとめると才 3 表の如くなる。鉛の値は (b) の値と (c) の平均値の算術平均値を示した。

分析の結果は緑鉛鉱の理想式に近く、極めて純粋な緑鉛鉱であることが明らかにされた。

なお前述の如く当鉱山産緑鉛鉱には緑色のものと黄色のものがあり、これら両者の有する色の変化の一因として化学成分の相違が考えられる。Heddle¹⁰⁾ は Leadhills 産緑鉛鉱がオレンジ色を示すのは、微量含まれる燐

第3表 線緑鉛鉱の化学組成

	大玖鉱山産線緑鉛鉱	Leadhills *	線緑鉛理想式**
色	緑 色	オレンジ色	—
PbO	82.7	81.4	82.2
P ₂ O ₅	15.0	15.7	15.7
Cl	2.5	2.6	2.6
As ₂ O ₃	—	—	—
合 計	100.2	99.6	100.5

* J. Collie: J. Ch. Soc., 55 93 (1889)

** Dana's System of miner. による。

酸鉄の (0.45%) 存在に依るものと考えたが、其後 Collie¹¹⁾によつて同鉱山産オレンジ色 緑色及び黄色のものについて分析が行われた結果では、これら三者の間には着色の因をなすと思われる特徴ある成分の変化は見出されていない。

さて筆者等も緑色及び黄色のものについて分光分析を行つたが、主成分は何等変化なく、微量検出された成分では、黄色のものより Co, Ba (恐らく重晶石の包裹によるもの) Fe および sb を検出し、緑色のものとは更に As を全く欠き、Cu 及び Ag に乏しい点を異にしている。なお黄色のものは第1図に示すが如く、包裹物を認めるので、これら微量成分のうちどの成分がどのような関係を示すかは明らかにし難い。

X 線 粉 末 写 真

X線粉末写真をこゝろみた結果才4表に示すが如き多数の廻折線を認めた。本試料は極めて純粋な線緑鉛で、線緑鉛-ミメタイト系の端成分ともいうことが出来るので 砒素 (又は V 等) を種々の割合に含む線緑鉛との間にみられる結晶構造の変化は興味ある問題と思われる。

第4表 大玖鉾山産緑鉛鉱の粉末線

格子面間隔(Å)	強 度	格子面間隔(Å)	強 度	格子面間隔(Å)	強 度
4.510	1~0.5	1.566}		1.043	6
3.749	1	1.504}	7	1.012	0.5
3.550	1	1.503	7	1.001	0.7
3.314}	1.5~2	1.415	0.5	0.972	5
3.220}		1.350	5	0.963	2
3.025}	10	1.325	8	0.931	2
2.946}		1.302	7	0.919	5
2.868	2	1.255	3	0.908}	2
2.278	1	1.223	1	0.898}	
2.220	2	1.208	1~0.5	0.877}	3
2.085	7	1.191	3	0.870}	
2.045	3	1.176	0.5	0.850	3
1.990	4	1.168	2	0.840	0.5
1.930	4	1.153	1.5	0.829	2
1.870	5	1.108	2	0.820	4
1.840	1	1.082	1	0.818	3
1.699	2	1.074	2	0.812	3
1.645	3	1.052	6	0.805	3
1.608	3.5				

熱 天 秤 曲 線

或種の緑鉛鉱では塩素の一部を交代して水酸根の存在が知られている。またこの場合における塩素の結晶学的な安定度を知るために、熱天秤による加熱重量変化曲線を求めた。しかし試料が極めて純粋なために、緩傾斜なぼゞ直線に近い変化を示し、特筆すべき変化はみられない。

総 括

1) 大玖鉾山産緑鉛鉱は極めて純粋な化学組成の緑鉛鉱で、分光分析によつて、ごく微量の銅、銀及び砒素が認められるに過ぎない。

2) 放射能は極めて微弱で所謂 radiopyromorphite ではない。

3) 光学性、X線粉末写真及び熱天秤試験等の結果を明らかにした。

(謝辞) 本研究に際して貴重な標本を恵与され、終始御指導下さいました木下亀城教授並びに本報原稿を御高閲下さいました理学部化学教室松浦新之助教授に厚く御礼申上げる。

文 献

- 1) 木下亀城：北海道の黒物鉛床，九鉛誌 **10**, 10号 (1939)
- 2) " " : 本邦の金屬鉛床 (日本學術振興会編) **113** (1945)
- 3) V. Goldschmidt und R. Schröder : Z. Kryst. **51** 362 (1931)
- 4) 中井敏夫：化・実 (河出書房) **12** 139 (1941)
- 5) Dana's System of mineralogy, vol II 7th ed., 889 (1951)
- 6) 木村健二郎：無機定量分析 **330** (1949)
- 7) " " : " **103** (")
- 8) " " : " **105** (")
- 9) 岩崎岩次：化・実 (河出書房) **9** 608 (1941)
- 10) F. Pregl : Die Quantitative Organische Mikroanalyse, 157 (1930)
- 11) H. Heddle : Min. Mag. **5** 21 (1882)
- 12) S. Collie : J. Ch. Soc **55** 93 (1889)

強放射性的鉛物を発見

富山県經濟部商工課の依頼で、京都大学大学院学生西村新一と共に、昭和 26 年 5 月 6 日から 5 月 10 日まで富山県東礪波郡平村地域の珪石及び長石の調査を行つた際に、ペグマタイト岩脈中から強放射性的鉛物を発見した。当地域には花崗岩中に大小無数のペグマタイト岩脈が分布し、その中にはかつて珪石及び長石の稼行の対象になつたものもある。本強放射性的鉛物を伴うペグマタイトは、平村祖山部落の西北方約 1.5 km を隔て、庄川の左岸で標高約 400m の位置にある。かつて珪石及び長石を目的で露天掘をした走向 N43°E 傾斜 32°S 幅 4m 余のペグマタイト岩脈である。問題の強放射性的鉛物は径 0.8mm 長さ 6mm 程度の柱状結晶で桃紅色の長石中に局部的に聚落をして存在している。色は黒色で破面は強い光沢を示す。結晶面の明かなものは見られないが、外観その他から考えてサマルスキー石か或はそれに類似のものと考えられる。(田久保記)