宮城県松岩鉱山産豆状褐鉄鉱について*

Pisolitic Limonite from the Matsuiwa Mine,
Miyagi Prefecture

南部 松 夫** (Matsuo Nambu)

1. 緒 言

褐鉄鉱が球状または豆状をなして産する例は珍しくない。本邦では、日本鉱物誌¹⁾によると、湖底に球状、魚卵状をなし(滋賀県沖ノ島附近)、第三紀層中に球状中空で内部に砂粒を有して鳴石または壺石と呼ばれ(岐阜県土岐津町)、分解表土中に豆鉄鉱として産する(埼玉県秩父鉱山)等の場合が知られている。しかし豆状褐鉄鉱の形成過程は未解決のままに残され、その鉱物内容も明かにされていない。

筆者は本邦産褐鉄鉱の研究中、たまたま表題鉱山より鐘乳状、石筍状、管状等の外形をなす褐鉄鉱と共に豆状をなす褐鉄鉱を得、鉱物組成と成因とに関連して、二・三の知見を得たので、これらについての概略を報告する。

2. 産 状

松岩鉱山は宮城県本吉郡気仙沼市字大石倉にあり、大船渡線気仙沼駅の西南方直距約 5 km、神山川の両岸近くに鉱床が胚胎する。本鉱山は昔時金鉱を対象として稼行されたが、隆盛鍾・三号鍾は硫砒鉄鉱を主とするため、砒鉱として開発され、また前者の一部には黄銅鉱が濃集し、銅鉱としても出鉱された。昭和 27 年度以降は休山したが、なお下部に相当の残鉱を有し、かつ神山川東岸に優勢な銅の露頭が発見され、最近再び探鉱が行われている。

鉱山附近は中生代の安山岩質熔岩及び凝灰岩よりなり、鉱床は N30~50°E で東に急斜する断層群に沿って発達し、石英・電気石・自然金・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・硫砒鉄鉱よりなる中~高熱水性の裂隙充填鉱床である。

豆状をなす褐鉄鉱は隆盛鍾が東方に分岐した部分の旧坑道より産する。ここでは磁硫鉄鉱・硫砒鉄鉱を主とし、鍾幅 1~2 m で 80°東に傾斜する。こ

* 選鉱製錬研究所報告第 224 号

** 東北大学選鉱製錬研究所

の部分の採鉱跡の壁面は褐鉄鉱に覆われ、天井より水滴が落下して、しばしば褐鉄鉱が鐘乳状をなして垂下し、この直下の地面では石筍状、管状をなしている。鐘乳状をなすものは長さ 30 cm、中央部直径 10 cm 以上に達するものもある。

石筍状褐鉄鉱の見られる附近の多少坑内水が溜っている坑道地面の水滴落下地点が直径 5~10 cm の皿状に凹み、その表面が褐鉄鉱で膠結され、皿の中に多数 (10~30 個程度) の豆状褐鉄鉱を貯える場合がある (第 1 図)。皿状凹部は坑内水で満され、球状褐鉄鉱の最上部が僅かに水面上に島状に露出しているが、かかる部分も滴下水のために濡れている。豆状鉄鉱を注意深く観察すると落下水のために僅かながら常に動揺している。

第 1 図 松岩鉱山産豆状褐鉄鉱の産状を示す模式図

P: 豆状褐鉄鉱, G: 坑道面に堆積する岩石細片集合体, C: 岩片を膠結する褐鉄鉱, W: 坑内水

3. 一般的性質

試料は球状・豆状・いも状をなすが、表面は例外なしに滑かで、直径 0.2~1 cm の範囲のものが多く (第 2 図)。色は真黒色で、光沢があるが、甚だ脆く容易に指頭で粉碎することができる。試料を切断して観察すると外殻、中間層、内核の三部に分ち得る (第 3 図)。前二者は褐鉄鉱であり、外

第 2 図 松岩鉱山産豆状褐鉄鉱

第 3 図 松岩鉱山産豆状褐鉄鉱の断面図

L₁: 黒色緻密褐鉄鉱
L₂: 褐色粗鬆褐鉄鉱
G: 岩片, H: 空隙

殻は黒色緻密脆弱であるに対し、中間層は褐色粗鬆で、両者の間に空隙を有する場合がある。内核は 0.1~0.5 cm 程度の岩石及び鉍石細片よりなり、中間層との間には一般に空隙を有し、時として岩片が空隙中を自由に動いて鳴石となる場合もある。また他方褐鉄鉍が中間層を欠き、岩片に密着して全く空隙がない場合も少くない。すなわち豆状鉍は岩石及び鉍石細片を核として漸次生長したことを示し、中間層は外殻の aging によつて生じたものである。試料を採取し、空中に放置すると一兩日で割目を生じて自壊し、表面及び割目は黄褐色粉末の褐鉄鉍によつて被覆される。

4. X 線粉末写真

採取後 2 日経過した豆状褐鉄鉍の粉末試料を 30 KV, 6 mA, Fe 対陰極を使用して長時間 X 線を照射しても全く廻折線を示さない。このことは試料が非晶質であることを示すものである。

褐鉄鉍の鉍物組成は筆者が既に明かにしたように²⁾ 針鉄鉍—加水針鉄鉍、鱗鉄鉍—加水鱗鉄鉍、加水赤鉄鉍、加水磁鉄鉍、非晶質含水酸化鉄鉍の 5 種類を主構成鉍物とするが、非晶質含水酸化鉄鉍を主とする褐鉄鉍は甚だ稀であつて、冷泉や温泉から沈澱しつつあるもの、または本鉍山の場合の如く旧坑道等で現に生長を続け、しかも水中に保存されるが如き場合に限られる。このことは非晶質のものが普通の環境では比較的急速に結晶化して結晶質褐鉄鉍に変化することを示すものである。

試料を採取後 120 日室内に放置乾燥し、X 線粉末写真を撮影すると、面間距離がほぼ $4.2\sim 4.3\text{ \AA}$, $2.6\sim 2.7\text{ \AA}$ のはなはだ淡い拡散した 2 本の廻折線が現われ、それぞれは針鉄鉍の (110), $4.20\text{ \AA}$; (130), $2.71\text{ \AA}$ に該当すると思われる。すなわち非結晶質の豆状鉍が aging によつて針鉄鉍に向つて結晶化が進行していることが判明した。

5. 化 学 成 分

豆状鉍採取後 2 日目の化学分析結果を第 1 表に示す。多量の水を含有し、化学組成は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6.45\text{ H}_2\text{O}$ であるが、不純物を殆ど含まない。

石筍状鉍は沈澱場所によつて非晶質のものよりやや明瞭な針鉄鉍の結晶構造を示すものまで種々の結晶度のものが存在する。今 $4.20\text{ \AA}$, $2.71\text{ \AA}$ の廻折線を有する試料の分析例を第 1 表に併記する。化学組成はほぼ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.41\text{ H}_2\text{O}$ で表わされるが、これに多少の Al_2O_3 , SiO_2 を含んでいる。豆状

第 1 表 松岩鉱山産非晶質含水酸化鉄鉱の化学成分

	1		2	
	wt. %	mol. prop.	wt. %	mol. prop.
Fe_2O_3	57.94%	363 100	83.52%	523 100
Al_2O_3	tr	—	1.64	16
SiO_2	tr	—	0.70	12
$\text{H}_2\text{O} (+)$	20.96	1164	11.62	646
$\text{H}_2\text{O} (-)$	21.21	1178	2.12	96
	100.11		99.60	

1: 豆状褐鉄鉱

2: 石筍状褐鉄鉱

鉱は水中にあつて、つねに落下水に洗われるに對し、後者は水分の少ない粘土の上に着生しているので沈澱に際して粘土が機械的に混入したものと思われる。以上両者の諸性質を比較すると結晶度と含有水の間に密接な関係があることをよく示している。

第 4 図 松岩鉱山産褐鉄鉱示差熱分析曲線

I: 豆状鉄鉱 (採取後 2 日) II: 石筍状鉄鉱 (採取後 2 日) III: 豆状鉄鉱 (採取後 120 日) ∴ X 線粉末写真撮影位置

6. 示差熱分析曲線

採取後 2 日目の豆状鉄鉱を -200°C ヲッシュに粉碎し、0.5 g を毎分 10°C の割合で温度を上昇させ示差熱分析を行つた結果は第 4 図—I の如くである。この曲線は針鉄鉱や鱗鉄鉱のものと甚だしく異なる。すなわち吸熱ピークは 140°C に顕著なものただ一つ存在するに過ぎず、 300°C 内外で起る結晶水の逸出に伴うピークを欠く。このことは X 線検査結果より当然予想されたところである。 530°C の発熱ピークは非晶質 Fe_2O_3 が赤鉄鉱に結晶するためである。

また多少結晶質の石筍状褐鉄鉱の示差熱分析曲線の一例を同図—II に

示す。豆状鉱と類似の形状をなすが、260°C の僅かな吸熱ピークが存在することで異つている。このピークは非晶質なものの中に混入する低結晶度の針鉄鉱が、加熱脱水して赤鉄鉱に変化することによつて生じたものであることは前述の X 線粉末廻折線から明瞭である。

次に豆状鉱を 120 日間室内に放置した後の示差熱分析曲線は第 4 図—III の如くなる。採取直後のものと比較すると 250°C の吸熱ピークと 365°C の発熱ピークとが新たに出現する。吸熱ピークは非結晶質含水酸化鉄鉱が aging によつて多少針鉄鉱化したことを示し、発熱ピークはこの針鉄鉱が加熱によ

第 2 表 松岩鉱山産褐鉄鉱の加熱変化

温度 (°C)	室 温	80°C	150°C	250°C	270°C	350°C	520°C	600°C
X 線粉末法による 検査結果	低結晶度 針鉄鉱	同左	同左	同左	同左	低結晶度 赤鉄鉱	赤鉄鉱	同左

第 3 表 豆状鉱の各温度に於ける X 線粉末廻折線

(ただし簡単な為比較濃度は省略)

室 温	80°C	150°C	250°C	270°C	350°C	520°C	600°C
$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$
							3.94
							3.67
4.18	4.20	4.20	4.20	4.21	2.98	2.98	2.99
4.25	4.28	4.29	4.24	4.23		2.71	2.72
					2.52	2.53	2.54
						2.20	2.21
2.61	2.58	2.60	2.68	2.70	1.84	1.84	1.85
2.72	2.71	2.71	2.71	2.72	1.68	1.68	1.69
					1.59	1.59	1.58
					1.49	1.48	1.47
						1.44	1.43
						1.31	1.31
						1.25	1.25
							1.13
					1.10		1.10
							1.05

つて結晶格子が崩壊し、後赤鉄鉱に結晶したためであり、540°C の発熱ピークと共存して、二段の顕著な赤鉄鉱化によるピークが存在することはこの褐鉄鉱の本性を極めて具体的に示すものである。

第 4 図—III の示差熱分析過程における豆状鉱の鉱物変化を知るために、示差熱分析と同様の条件で 80, 150, 250, 275, 350, 520, 600°C まで加熱急冷した各試料の X 線粉末写真の撮影結果は第 2 表及び第 3 表に掲げた。

この結果によると 300°C 附近までは非結晶質であるが、335°C の発熱ピークを過る頃より、試料の一部が漸次赤鉄鉱化をはじめ 520°C の発熱ピーク附近で大部分が赤鉄鉱化することが判明し、前述の推論が妥当であることを示している。

7. 豆状褐鉄鉱の形成

坑道天井よりの滴下液にはなお多量の FeSO_4 が含まれ、坑道地面に落下し、 H_2O , O_2 によつて酸化され、非晶質褐鉄鉱を生ずる。いまもし岩石片及び鉱石細片が落下地点に密集し、しかも岩石片の最上部が辛うじて水面に露出するが如き場合には落下地点の水ははげしく波立ち、その部分の岩石細片も動揺する。この場合動揺する細片の表面は褐鉄鉱によつて膜状に包囲されて豆状鉱となり、落下地点附近の動揺しない部分の岩石片は褐鉄鉱に膠結され、落下地点を中心とする褐鉄鉱の皿状凹地を形成し、豆状鉱がこの皿中に盛られた如き形状を呈するに至る。豆状鉱が非晶質として長く保たれるのは本鉱が水中に保存されているためであり、類似条件で形成された石筍鉱は比較的乾燥した部分に存在するので、前者に較べると多少結晶化が進捗している。

8. 総 括

(1) 宮城県松岩鉱山は中生層中に 胚胎する中～深熱水性に 属する金・銅・砒素の裂隙充填鉱床である。

(2) 隆盛鍾の一部は優勢な硫砒鉄鉱、磁硫鉄鉱よりなるが、一部の採掘跡の壁面は二次的褐鉄鉱で被われ、かつ鍾乳状、石筍状をなすものも少なく、稀に水中に豆状をなしている。

(3) 豆状鉱は皿状の褐鉄鉱に盛られる 0.5～1.0 cm 内外のもので岩片を核としている。本鉱は水中の岩片が落下滴によつて動揺されつつ褐鉄鉱によつて皮膜状に包囲されて形成したものであり、皿状鉱は動揺しない部分の岩

片群が褐鉄鉱に膠結されて出来たものである。

(4) 豆状鉄は非結晶質で多量の水分を含む含水酸化鉄鉱であるが、空中に放置すると一部は容易に針鉄鉱化し、例えば 120 日間室内に放置したものを示差熱分析すると低結晶度針鉄鉱は 335°C で、非晶質褐鉄鉱は 520°C で赤鉄鉱化によるピークを示す。

本研究遂行上種々御高配を得た竹内常彦教授及び実験に協力された岡田広吉、鈴木勝の両氏に深謝する。また現地調査の機会を与えられた新海工業株式会社社長新井春男氏に感謝する。なおこの研究は昭和 29 年度文部省科学研究費によつて行つたことを附記する。

文 献

- 1) 伊藤貞市、桜井欽一：日本鉱物誌第三版 217, (1947).
- 2) 南部松夫：選研彙, 11 (1955), 印刷中.

(1955 年 7 月 30 日受理)

第四回アメリカ粘土鉱物会議の開催

アメリカでは毎年一回、National Research Council 主催のもとに粘土鉱物会議を開催し、粘土鉱物についてのあらゆる方面(地質、鉱物、物理、化学、土壌、土質など)の人々が集まり討論を重ねているが、本年度は 10 月中旬にペンシルバニア大学で開催される。なおこの会議にはじめて海外の数人の人々へ招請状が発せられた。(須藤)

基礎分析化学講習会

分析化学会主催のもとに 7 月 18 日～19 日にわたり東京大学工学部第 4 号館、及び医学部薬学科教室で行われ、この中に吹管分析、鏡検分析がとり入れられ、聴講は約 170 人、実習は約 100 人が参加し盛大であつた。プログラムは下記の通りである。実習題目の大部分は鉱物の研究に応用可能なものが多く、鉱物学者として注目に価するものが多かつた。

微量分析概説 岩崎岩次(東工大)、吹管分析、鏡検分析 須藤俊男(東教大)、
クロマトグラフ分析 佐竹一夫(東大)、微量ガス分析 北川徹三(横浜国立大)、
有機定性分析 石館守三(東大)。(須藤)