愛知県瀬戸地方産鬼板中の褐鉄鉱について*

Limonite in Oniita (Demon-Plate) from
Seto, Aichi Prefecture

福 尾 券 一** (Ken-iti Hukuo)

1. 序言 愛知県瀬戸地方の上部第三系砂礫層、粘土層中にはいわゆる鬼板（おにいた）が含まれている。この鬼板は石英またはチャートの砂及び礫を水酸化鉄によつて固く膠結したものであり、特に鉄分の多い部分は陶磁器用顔料その他の窯業原料として利用されることがある。また一方において鬼板の産出場所は粘土、珪砂等の如き含鉄分の少いことが望まれる鉄床と密接な関係があつて、その成因は粘土鉄床の成因とも関連して興味ある問題である。筆者は鬼板中特に鉄分の多い均一な部分を取り出して鉱物学的に研究し、鬼板の膠結物質は主として針鉄鉱であることを明らかにすることができた。ここにその概要を報告する。

2. 産状 鬼板の産出は瀬戸地方に限らず、濃尾地方の上部第三系中にはしばしばみられるものであつて、その厚さは1~5 cmを普通とし、稀に20 cmに達する。上下面とも凹凸の多い板状をなし、砂礫層とシルト層との境に発達していることが多く、上部の砂礫層及びシルト層を削剝された所では鬼板層が板状に露出し、卓状の台地地形を呈することがある。シルト層とその直下の砂礫層との間に介在する鬼板層は横に広く連続して産出し、砂礫層の堆積後比較的安定な気候条件の下で特に空气にさらされた地表水底に生成したものと考えられる。またシルト層の上に産出するものは横に連続することが少く、シルト層上面の凹所に産出する。この種の鬼板は地下水によつて二次的に堆積したものであろう。何れも大気温度または比較的浅い地下水の温度の下で生成し、とくに加熱されることなく現在に至つてゐる。

3. 試料 鬼板中には砂及び礫を殆んど含まない部分があつて、一部は黒色緻密で破面はウルシ光沢を示し、顕微鏡的にも混在物は殆んど認められないことがある。このような部分は厚さ1~3 cm 長さ数十 cm の薄層また

* 1955年6月3日日本鉱物学会年会で講演

** 名古屋工業大学窯業工学教室

はレンズ状をなして砂質部または砂礫質部に漸移する。この部分を取り直径数ミリ程度に碎き肉眼的に混入物を取り除き試料 A とした。また一部には褐色多孔質または繊維状で稀に笹の葉その他の化石を含んでいわゆる沼鉄鉱の如き外観を呈する部分がある。この部分から試料 B をとつた。次に鬼板の砂質部分を取り試料 C とした。粉末の色は何れも黄色で透過光では赤褐色を呈する。

4. 化学組成 試料 A 及び B について化学分析を行つた結果は第 1 表の如くである。

第 1 表 鬼板の化学組成

	H ₂ O(+)	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO ₂	TiO ₂	CaO	SiO ₂	計	H ₂ O(-)
試料 A	13.49%	79.31%	5.01%	0.07%	0.00%	0.41%	2.32%	100.61%	4.87%
試料 B	15.77	72.94	7.57	—	—	—	3.75	100.03	4.61

5. X 線粉末写真 試料 A, B 及び C の X 線粉末写真をクロム対陰極, 半径 57.3 mm のカメラを使用して撮影した。廻折線の面間距離及びその強度は第 2 表に示す如くである。第 2 表において試料 A はほぼ針鉄鉱

第 2 表 鬼板の粉末 X 線廻折線

試 料 A			試 料 B			試 料 C		
$d(\text{\AA})$	I	hkl	$d(\text{\AA})$	I	hkl	$d(\text{\AA})$	I	hkl
5.87	1	m				5.17	3	
4.58	2	m						
4.19	10	G(110)	4.16	10	G(110)	4.26	5	{Q(100) G(110)}
3.73	2	m				3.84	1	h
3.37	1	G(120)				3.68	7	h
2.95	1	m				3.35	10	Q(101)
2.70	8	G(130)	2.71	7	G(130)	2.70	4	G(130)
2.49	2	m				2.52	1	h
2.45	9	G(111)	2.47	8	G(111)	2.47	5	G(111)
2.25	1	G(210)				2.28	3	Q(102)
						2.23	1	Q(111)
2.19	1	G(140)				2.19	2	G(140)
						2.14	1	Q(200)

2.03	1	m			2.00	3
					1.96	2 Q(201)
					1.85	2 h
					1.82	4 Q(112)
1.73	7	G(240)	1.72	5 G(240)	1.67	2 Q(202)
1.57	6	G(160)			1.54	6 Q(211)
1.51	5				1.47	2 G(080)
1.36	3				1.38	5 Q(203)
1.32	3	G(132)				
1.27	3	m				

注 1. G, Q はそれぞれ針鉄鉱, 石英の廻折線と確認されるもの。

2. m, h はそれぞれマグヘマイト, 赤鉄鉱の廻折線と推定されるもの。

の廻折写真を示しているが表中 m 印を附した一連の微弱な廻折線はマグヘマイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の線に相当するものと考えられる¹⁾。試料 B の写真では僅かに 4 本の廻折線を認めるのみで結晶度が極めて低いことを示し、何れも針鉄鉱によるものである。試料 C では主として石英の線及び針鉄鉱の線の外に未確定の線もある。

6. 示差熱分析 示差熱分析の結果は第 1 図に示した。何れも試料は約 0.25 g を使用, 加熱速度は毎分 10° C を標準とした。

第 1 図 鬼板の示差熱分析曲線

各示差熱分析曲線の吸発熱ピークの温度は第 3 表に示すとおりである。

針鉄鉱及び鱗鉄鉱について示差熱分析を行つた結果は数多く発表され、針鉄鉱及び鱗鉄鉱はそれぞれ 395° , 350°C 附近を頂点とする吸熱曲線によつて特徴づけられている²⁾。この頂点の温度は試料の産地, 成因による外, 実験条件によつて多少の変動が認められるが, 本実験の結果

では第二次吸熱反応の頂点は何れも 300° 前後であつて、鱗鉄鉱としての従来の値よりも著しく低いことを示す。また第二次吸熱反応直後に発熱反

応が認められ特に試料 B では著しい。Rooksby は針鉄鉱、鱗鉄鉱ともに 250°C において分解を開始し、300°C 1 時間にして完全に分解することを述べているが、最近竹内・南部等の報告³⁾によれば

第 3 表 示差熱分析曲線における
吸発熱ピーク温度

試 料	吸熱ピーク (°C)	発熱ピーク (°C)
A	104, 285	310
B	128, 294	319
C	110, 304, 560, 575	360, 865

青森県安部城鉱山産針鉄鉱及び鱗鉄鉱では吸熱ピークが 310°, 320°C にあつて針鉄鉱の吸熱ピークが必ずしも鱗鉄鉱より高くないことを示した。従つて Kulp・Trites 等が提唱した如く示差熱分析の結果から針鉄鉱及び鱗鉄鉱の区別をし、それらの量比を決定することは本実験の結果からも不可能であることがわかつた。第二鉄塩類の微酸性溶液をアンモニア水で常温において中和する時には、いわゆる $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の沈澱を生じ、またはゲル状酸化第二鉄水和物を生じ、この水酸化鉄ゲルについて示差熱分析を行えば 150~200°C における脱水による吸熱と、300~500°C における酸化鉄の再結晶とによる発熱とが認められている⁴⁾。鬼板中の褐鉄鉱部は針鉄鉱の外にゲル状の水酸化鉄がまざり合つた状態にあつて、特に試料 B においてはその割合が著しく多くなつてゐることは、X 線粉末写真の廻折線が不鮮明であることと共に第二次吸熱反応直後に急激な発熱反応をみることによつても推定できる。試料 C では熱分析の結果試料 A に近い曲線を示し、膠結物の一部が試料 A と同じような針鉄鉱であることが推定されるが、同時に 560°C をピークとする吸熱反応があつて粘土鉱物が含まれていることを示す。この曲線はいわゆる高師小僧についての実験結果と極めてよく類似し、化学成分においても著量の珪酸の外にアルミナを多量に (10~15% 程度) 含むことが普通で、粘土鉱物を相当量含んでゐるものと考えられるが、それがハロイサイト系のものかまたはモンモリヨン石系の鉱物をなしているかは、今直ちに結論を出すことはできない。なお 575°C における副ピークは石英によるものである。

7. 結語 鬼板中の膠結物質については今なお不明の点が多いが、その褐鉄鉱質の部分について X 線粉末写真及び示差熱分析によつて調べた結果、主として針鉄鉱及びゲル状酸化第二鉄水和物より成つてゐることがわかつた。また一部には少量のマグヘナイトが含まれてゐるものと考えられる。

終りにこの研究について種々御指導と御援助とを給つた京都大学鶴飼保郎助教授に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) H. P. Rooksby: X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals (London), 244 (1951).
- 2) J. L. Kulp and A. F. Trites: Amer. Miner., 36 23 (1951).
- 3) 竹内常彦, 南部松夫: 鉱物雑 2 165 (1955).
- 4) R. C. Mackenzie: Problems of Clay and Laterite Genesis (London) 65 (1952).

(1955 年 7 月 30 日受理)

新 鉱 物 イ ン ド 石

キンセイ石と同質異像の新鉱物インド石については、先に都城秋穂・飯山敏道により予報されたが (Proc. Japan Acad., 30, 746 (1954)), 最近その詳細が発表された (Am. Jour. Sc., 253, 185 (1955))。乾式法で合成されたいわゆる人工キンセイ石の光学的性質が天然のキンセイ石のそれと一致しないことに注目した都城らは、人工キンセイ石の X 線粉末廻折線を吟味して、それがリョクチュウ石と同じ構造の六方晶系の結晶として合理的に解釈できることを知った。その場合の単位胞の大きさは、 $a_0 = 9.782 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.365 \text{ \AA}$ である。

一方かつて、Fermor により報告され最近 V. Venkatesh (Am. Miner., 37, 831 (1952); 39 636 (1954)) により詳しく記載されたインドの Bokaro 炭田の地下火災によつて熔融したいわゆる “para-lava” 中の “キンセイ石” がその生成条件から考えて六方晶系のものらしいので、その X 線粉末廻折線を吟味して正にそのとおりであることを確めた。そこで、このキンセイ石と同質異像の新鉱物をインド石 (Indialite) と命名した。

インド石には高温型と低温型があるといわれているが、都城らの研究結果ではその有無を明らかにするに至らなかった。

また飯山敏道は、リョクチュウ石の Be を Mg で置換した組成のもの ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) と鉄分のないインド石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) との間に連続的な固溶体系列の存在することを、実験的に確かめている (Proc. Japan Ac., 31, 166 (1955))。 (片山)