資料解説

カッテツ鉱の鉱物組成

Mineral Composition of Limonite

南部 松 夫* (Matsuo Nambu)

1. ま え が き

カッテツ鉱の研究がもつばら化学分析にたよっていた当時は主成分である Fe_2O_3 と H_2O の比をもつてカッテツ鉱々物の分類が行われた^{1)~6)} (第1表)。

第1表 含水酸化鉄鉱の分類

鉱 物 名	化 学 組 成
turgite, turite (水セキテツ鉱)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
hydrohematite (")	"
goethite (ハリテツ鉱)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
lepidocrocite (ウロコテツ鉱)	"
hydrogoethite (加水ハリテツ鉱)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{4}{3} \text{H}_2\text{O}$
limonite (カッテツ鉱)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$
xanthosiderite (黄カッテツ鉱)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
limnite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
esmeraldite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

カッテツ鉱は一般に低結晶度で粉状または塊状をなして産し、良結晶に恵まれないという理由もあつてウロコテツ鉱 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の光学性が測定されてハリテツ鉱 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) と明瞭に区別されたのは 1901 年⁷⁾ のことに過ぎない。1916 年 E. Posnjak および H. E. Merwin⁸⁾ は当時まではなほだしく混乱していたカッテツ鉱に関する知識を整理総括し、かつ新しく光学性の測定、熱的実験を行つて、次の結論を導いた。(1) カッテツ鉱が鉱

* 東北大学選鉱製錬研究所

物種として存在するのは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に限られ、これにはハリテツ鉱とウロコテツ鉱の同質二像がある。(2) カッテツ鉱という名称は光学的に等方性を示す $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に対して残さるべきである。(3) turgite はハリテツ鉱とセキテツ鉱の固溶体である。これらの結論のうち、(2)、(3) についてはその後の研究によつて多少改訂を要することが判明したが、X 線が研究手段として使用されなかつた時代の最終的結論を与えた点で高く評価さるべきものである。続いて 1925 年には J. Böhm⁹⁾ によつて X 線的研究が行われ両者の結晶構造上の差異が示された。その後の研究技術の急速な進歩に伴い、カッテツ鉱および人工沈澱物の X 線および電子線による結晶構造解析、熱的、磁気的および物理化学的諸研究が活潑に行われ、再検討が加えられた結果、含水酸化鉄鉱は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ としてのみ存在することが再確認され、turgite はセキテツ鉱が附着水を含んだものに外ならず、また $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n > 1$) は附着水を有するハリテツ鉱あるいはウロコテツ鉱に過ぎないことが判明し、かつ非晶質含水酸化鉄鉱の存在は予想外に少いことも知られるに至つた¹⁰⁾。

しかしカッテツ鉱の鉱物学的問題が総て解決されたとするのは早計である。たとえば実験室的に容易に作ることが出来、かつ酸化鉄鉱のカッテツ鉱化過程において当然出現すると思われる hydromagnetite (hydrated ferrosic oxide, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot aq$), hydrohematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot aq$), hydromagnetite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot aq$) 等の本性は十分吟味されてなく、純鉄の腐蝕産物である $2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とカッテツ鉱々物との関係にはなお研究の余地を残し、またカッテツ鉱の生成と基本的関係にあると思われる $\text{Fe}(\text{OH})_2$ および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の変質過程も明瞭を欠いている。

カッテツ鉱はよく知られているように成因的に地下湧水、陸水および海水中の鉄分が化学的または生化学的に沈澱したものと、含鉄鉱物の風化によつて生じたものに大別され、しかもそれぞれの生成環境は千差万別である。従つてカッテツ鉱はそれぞれの生成環境を反映して鉱物組成を異にするのはもちろん、同一種の鉱物にあつても、結晶度の変化や不規則性の存在が予想され、かつカッテツ鉱の存在する環境は刻々に変動し、これに応じて鉱物学的性状も変化しているが、かかる過程についてもほとんど知られていない。このような理由からカッテツ鉱の鉱物学的研究はようやく緒についたのみというのも過言でないと思われる。

カッチツ鉱は鉱物学、金属鉱床学の立場からのみでなく、化学および物理学の分野でも多くの研究が行われている。たとえば水酸化鉄の製造条件とその結晶構造の多様性との連関の究明が、化学反応の基本の一部を代表するとの考えから、従来おびただしい研究が行われ、カッチツ鉱の本質に関する現在の知識はむしろ化学者の業績に負うところが多いのである。また物理性特に磁性についても多くの研究が行われて来たが、この中のあるものが磁性材料として注目され、かつ各種の亜鉄酸塩製造の基本となるところから、この方面の研究はさらに活潑になつている。また他方、カッチツ鉱の本質が生成環境の鋭敏な反映者であることに着目して、土壌および粘土の成因とも関連する研究が行われようとしている。このような事情に鑑み、カッチツ鉱に関する従来の研究成果を結論的に述べ、今後の問題の所在点を明らかにし、同学の士の参考に供したい。

2. 酸化鉄鉱

酸化鉄鉱は水酸化鉄鉱の基礎をなし、この知識なくしてカッチツ鉱の問題に触れることが困難であるので、はじめに Fe-O 系鉱物について略述する。第 1 図は L. S. Darken および R. W. Gurry⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ の二元平衡状態図である。本系の化合物は FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ の三種である。Fe₃O₄, Fe₂O₃ はジテツ鉱、セキテツ鉱として普遍的に産するが、FeO は天然に産することが充分確かめられていない。FeO は製鉄反応では重要な物質で wüstite と呼ばれ、種々の研究がある。結晶構造は等軸晶系に属し、空間群は Fm 3m であることが、E. R. Jette および F. Foote⁽¹³⁾ の研究によつて明らかにされている。また竹内栄、井桓謙三⁽¹⁴⁾ は wüstite 中の酸素の過剰は Fe⁺⁺ の欠損によると考え CO, CO₂ 混合ガスと wüstite 中の酸素百分比との関係を統計熱力学的に計算した。Wüstite は第 1 図より明かなように低温では不安定で 560° C 以下ではジテツ鉱と鉄とに分解する。A. Brun⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ はかつてゲンブ岩質岩石のガラス中の毛状晶子をなすカクセン石およびキ石をとり巻く黒色強磁性鉱物が FeO であることを指摘し、izoite と命名した。Izoite は微小体であることにもよるが、正確なデータに乏しく、とくにジテツ鉱との差異が示されず、今後の再検討が望まれ、まだ鉱物として確立されるに至つていない。しかし FeO はセキテツ鉱の還元に際して容易に生じ⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹¹²⁾、また他方シゼンテツがしばしば見出されているので、今後塩基性火山岩やジ

第 1 図 鉄-酸素系平衡状態図

テツ鉱化セキテツ鉱に伴つて発見される可能性が多い。

Fe₂O₃ には α, γ, δ の三種の同質異像がある。α, γ はそれぞれセキテツ鉱, maghemite として産するが, δ-Fe₂O₃ は鉱物として知られていない。Maghemite はジテツ鉱の酸化, ウロコテツ鉱の脱水によつて生じ, 土壤中¹⁹⁾ にもしばしば見出されている。結晶構造はジテツ鉱と同じく逆スピネル型で, 強磁性を有し, 16C の位置にある二価の鉄イオンが単位胞中平均 $2\frac{2}{3}$ 個の空格子点を有し, 欠損の程度によつて格子常数がジテツ鉱より maghemite まで連続的に減少することが知られている²⁰⁾²¹⁾ (第 2 図)。δ-Fe₂O₃ は FeCl₃·6H₂O をアルカリ溶液中で低温酸化することによつて作られる²²⁾。強磁性で六方晶系に属し, X 線粉末廻折線は α, γ と明らかに異なり, 110°C でセキテツ鉱に変ずる。

ジテツ鉱は 119°K で等軸晶系より菱面体晶系に変ずることが N. C. Tombs および H. P. Rooksby²³⁾ によつて報告されたが, その後の S. C.

第 2 図 Fe_3O_4 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 間の格子常数の変化

Abraham おとび B. A. Colhoun²⁴⁾ の研究によると 78°K まで冷却したものは斜方晶系，空間群 Imma に変化していることが述べられている*。

近年ジテツ鉱の酸化過程の示差熱分析による研究が二，三行われている。M. A. Gheith²⁵⁾ によると人工 Fe_3O_4 とジテツ鉱では異なる酸化過程を辿ることが述べられている。すなわち前者は $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の如く酸化して二つの発熱ピークを有するに対し，ジテツ鉱はセキテツ鉱への直接酸化による一つの高原状ピークが見られるに過ぎず，またもし鉱粒が微細であれば再結晶による発熱ピーク ($200\sim 300^\circ\text{C}$) が出現するとされている。しかし E. R. Schmidt および F. H. S. Vermass²³⁾ の結果は多少趣を異にしている。彼等によるとジテツ鉱は二つの顕著な発熱ピークを有し，これらのうち低温度のもは鉱粒の表面酸化によつて薄膜状の Fe_2O_3 を生ずることに起因し，高温ピークは酸化が鉱粒の中心部まで進捗したために生ずることが述べられている。また他方ジテツ鉱はその産状によつて多少 Curie 点が異なるもので，このことが熱分析曲線に反映することが予想されるが，このことは伊藤建三および澁谷五郎²⁷⁾ によつて確かめられた。

ジテツ鉱の産状については従来高温高压下でのみ晶出するものと考えられていたが，二次酸化生成物^{28, 29)} や陸水より晶出した場合³⁰⁾ も見出され，低

* ジテツ鉱の磁性に関する最近の研究についてはすでに多くの解説が行われているのでこゝでは総て省略する。

第 2 表 酸化鉄の結晶学的性質

化学式	鉱物名	結晶系	空間群	格子常数(Å)	単位胞	摘 要
FeO	—	等軸晶系	Fm 3 m	$a_0 = 4.300$	Fe ₄ O ₄	Wüstite と呼ばれ、560°C 以下で Fe ₃ O ₄ と Fe とに分解する。
Fe ₃ O ₄	ジ テ ッ 鉱	等軸晶系	Fd 3 m	$a_0 = 8.374$	Fe ₂₄ Fe ₁₆ O ₃₂	
〃	—	斜方晶系	Imma	$a_0 = 5.912$ $b_0 = 5.945$ $c_0 = 8.388$	—	119° K 以下で等軸晶系より転移する。
α-Fe ₂ O ₃	セキテツ鉱	六方晶系	R $\bar{3}$ c	$a_0 = 5.029$ $c_0 = 13.73$	Fe ₄ O ₆	
γ-Fe ₂ O ₃	マグヘマイト (maghemite)	等軸晶系	Fd 3 m	$a_0 = 8.31 \pm$	Fe ₂₁ $\frac{1}{3}$ O ₃₂	275°C で α-Fe ₂ O ₃ に変ずる。
δ-Fe ₂ O ₃	—	六方晶系	—	$a_0 = 5.09$ $c_0 = 4.41$	Fe ₄ O ₆	110°C で α-Fe ₂ O ₃ に変ずる。

温低圧下で晶出した例が漸次豊富になりつゝある³¹⁾。この種のジテツ鉱は今後鉱物の不規則性の観点から吟味されることが望まれると同時に、次項で述べる加水ジテツ鉱との関連の下に再検討さるべきものと思われる。Fe-O 系化合物の結晶学的データを第 2 表にまとめた。

3. 水酸化鉄鉱

第一鉄塩水溶液にアルカリを加えると白色沈澱の Fe(OH)₂* が得られる。Fe(OH)₂ はこの他に種々の製法が知られ、また鉄の腐蝕や電解に際しても生ずる³³⁾。この結晶学的研究は G. Natta および E. Casazza,³¹⁾ G. F. Hütting および H. Möldner³⁵⁾ らによつて行われている。Fe(OH)₂ が酸化すると第二水酸化鉄および酸化鉄が生ずる。また第二鉄塩水溶液にアルカリを加えると Fe(OH)₃ が沈澱する。かかる操作による水酸化鉄の本性ははなはだ複雑で実験条件の差異によつて多くの種類のものを生じ、性質もそれぞれ異つてゐる。この種の反応は酸化鉄および水酸化鉄研究の一つの基本をなすため現在まで多数の研究が行われ³⁶⁾³⁷⁾、この生成過程は A. F. Wells³⁸⁾、

* Fe(OH)₂ が rearrange して FeO·H₂O になることを述べた報文³²⁾もあるが、両者の本質的な差異は明瞭を欠いている。

第 3 表 酸化鉄と水酸化鉄の相互関係

①: 腐蝕, ②: 沈澱酸化または H_2O_2 による酸化, ③: 純粋な溶液をオートクレーブ中で $120\sim 160^\circ\text{C}$ で加水分解, ④: 水中に保持, ⑤: 加水分解, ⑥: 水中で 150°C に加熱, ⑦: 加熱, ⑧: NaOH にて熔融, ⑨: 300°C 以下に加熱, ⑩: 600°C 又はこれ以上に加熱, ⑪: 徐々に $1,300^\circ\text{C}$ に加熱, ⑫: $3,000^\circ\text{C}$ に加熱, ⑬: 真空にて 250°C に加熱, ⑭: 注意深く酸化, ⑮: 加熱, ⑯: 分解。

L. A. Welo および O. Baudish³⁹⁾, T. W. Meller⁴⁰⁾, K. Rankama および K. Sahama⁴¹⁾, 阿部隆治⁴²⁾ 等によつて総括されている。しかし実験条件が区々であるため必ずしも一定の結論に達していない。一例として第 3 表に A. F. Wells のものを掲げる。

$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ には α, β, γ の三種の同質異像があり, α, γ はそれぞれ鉱物として産し, ハリテツ鉱, ウロコテツ鉱と呼ばれているが, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ は人工的にのみ知られ, 鉱物としての存在は知られていない。

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ は FeCl_3 水溶液を $60\sim 100^\circ\text{C}$ で加熱分解した際に生ずる黄色沈澱物を X 線と加熱実験によつて研究した H. B. Weissner および W. O. Milligan⁴³⁾ によつて見出されたものであり, R. C. Mackenzie⁴⁴⁾ は $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に NH_4OH を加えた際の低温沈澱物の X 線および

第4表 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および人工沈澱物の X 線, 電子廻折線

I		II		III	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
		7.45	4		
6.944	w				
6.452	vw				
		5.26	4		
4.950	mv				
4.425	w				
4.098	vw				
3.390	mw			3.35	2
3.226	s	3.32	10	3.27	6
2.564	m	2.64	3		
2.481	vs	2.54	10	2.46	10
		2.43	2		
		2.36	1		
2.232	s	2.28	8	2.20	6
2.083	m	2.10	2		
		2.06	1		
1.912	sm	1.94	3	1.99	4
		1.85	1		
1.715	sm	1.75	3		
		1.71	1		
1.613	vs	1.64	10	1.65	4
		1.55	1		
1.488	s	1.51	4	1.58	6
		1.48	3		
1.414	sm	1.44	6	1.45	8
1.355	m	1.38	6	1.39	4
1.292	m	1.31	3		
		1.14	6	1.19	2
				1.11	2
				1.01	4

I : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (X 線廻折)

II: $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X 線廻折)

III: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液に NH_4OH を加えて作製した $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (電子線廻折)

第 5 表 水酸化鉄の結晶学的性質

化 学 式	鉱 物 名	結 晶 系	空 間 群	格子常数(Å)	単 位 胞
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	—	六方晶系	$C\bar{3}m$	$a_0 = 3.24$ $c_0 = 4.47$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	—	単斜晶系	P_{21}/n	$a_0 = 8.99$ $b_0 = 5.12$ $c_0 = 9.92$	$\text{Fe}_8(\text{OH})_{24}$
$2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	斜方晶系	—	$a_0 = 5.305$ $b_0 = 3.160$ $c_0 = 7.834$	—
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ハリテツ鉱	斜方晶系	Pbnm	$a_0 = 4.64$ $b_0 = 10.00$ $c_0 = 3.03$	$\text{H}_4\text{Fe}_4\text{O}_8$
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	斜方晶系	—	$a_0 = 5.28$ $b_0 = 10.24$ $c_0 = 3.34$	—
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ウロコテツ鉱	斜方晶系	Amam	$a_0 = 3.87$ $b_0 = 12.51$ $c_0 = 3.06$	$\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$

電子廻折線が $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のそれに類似することを述べ、かつ土壤中にも類似のものが存在することを指摘したが充分確実ではない⁽⁶²⁾。しかしこの存在については多少の異論がある。鉄の食塩水中の腐蝕を研究した吉岡秀⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾、阿部隆治⁽⁴²⁾ はこの過程で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$ 、 $2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生成を X 線と電子線とでしらべ、 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に外ならないことを指摘している。参考のために、 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ および R. C. Mackenzie による人工沈澱物の廻折線を第 4 表に、また第 5 表には現在まで研究された水酸化鉄の結晶学的データを掲げる。

4. 加水ジテツ鉱, hydromaghemite および加水セキテツ鉱

第一鉄塩と第二鉄塩の混合水溶液にアルカリを加えると強磁性を有する黒色沈澱が得られる。この化学組成は生成条件によつて種々異なり、一般に $l\text{FeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であらわされ、多くの場合 $l=m=1$ 、 $n=0.5\sim 1.5$ であることが知られている。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はジテツ鉱と同様強磁性でかつ逆スピネル型の構造を有し、加水ジテツ鉱 (hydromagnetite) と呼ばれている。加水ジテツ鉱とジテツ鉱との関係は後者の一部の O の OH 置換と二

で酸化するとカッチツ鉱の他に加水セキテツ鉱を生ずる。この物質の結晶構造はセキテツ鉱と同じであるが、数パーセントの水を有していることでセキテツ鉱より区別される。この場合も熱分析において脱水による吸熱ピークの存在が特徴をなす。加水セキテツ鉱の結晶構造に関する研究が二、三行われているが⁵¹⁻⁵³⁾、今後の研究にまつところがはなはだ多い。本鉱はジテツ鉱の酸化およびカッチツ鉱の老化によつて生じ、しばしばカッチツ鉱の主な構成鉱物をなし⁵⁴⁾、かつある種の堆積性セキテツ鉱々床の成因にも関係を有すると思われる点で重視さるべきである。加水セキテツ鉱は稀に熱水溶液より初成的に晶出する。第6表に高倉鉱山産加水ジテツ鉱と青森県大鰐鉱山産加水セキテツ鉱の化学分析例を掲げる。

5. 人工 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の製法はこれまで多くの人によつて試みられた。たとえば T. W. Mellor や C. C. Fernelius⁵⁵⁾ の著書にくわしく紹介されているのでこゝでは一、二代表的な例を挙げるに止める*。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁶⁾ は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を徐々に加熱分解して生ずる黄色沈澱を濾過乾燥する。 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁴³⁾ は FeCl_3 の水溶液を $60\sim 100^\circ\text{C}$ の間でゆつくり加熱した場合の黄色沈澱を濾過乾燥する。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁷⁾ は FeCl_2 水溶液にピリジンを加えると緑色の沈澱を生じ、攪拌すれば溶解するが、更に空気を吹き込んで徐々に酸化させ、この場合の沈澱を濾過乾燥する。

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の人工物を製造直後 X 線で照射しても廻折線をあらわさない場合が多い。かゝるゲル状の本性と結晶化ははなはだ興味ある問題である。H. B. Weisser および W. Milligan⁵⁸⁾ は FeCl_3 水溶液に NH_4OH を加えた場合の沈澱物について X 線の研究を行つている。すなわちこの沈澱物を 5 ヶ月室内に放置して漸く廻折線が出現しはじめ、良好な廻折線を得るには 1 ヶ年を要した。色は褐色より赤色に变じ、最終生成物は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であつた。この結果よりはじめの褐色ゲルは X 線的に検出し得ないほどに微細な附着水を有するセキテツ鉱であると推定した。この後かれら⁵⁹⁾ は X 線的に非晶質であるゲル状含水酸化鉄を電子廻折で再検討し次の結果を得ている。ゲル状酸化鉄は電子線で明瞭なセキテツ鉱の廻折をするものと廻折線

* 含水酸化鉄は一般に第一鉄塩、第二鉄塩および両者の混合物について次の六つの操作を適当に行つて作られる。(1) アルカリ添加, (2) 酸素による酸化, (3) 加水分解, (4) 分解, (5) 加熱, (6) 老化。

を全く示さないものがある。前者は結晶質であるが、微粒子のため X 線では廻折せず電子線ではじめて廻折するものである。後者は原子が単に網状に配列するに止まり、結晶格子を特徴づける周期性と対称性にかける場合である。この結果は温泉における鉄質沈澱物の大部分がセキテツ鉱であること⁶⁰⁾、および天然の二次的水酸化鉄鉱にはセキテツ鉱とカッテツ鉱が共存する場合が多い事実と関連して注目すべきことである。

人工含水酸化鉄（黄色ゲルおよび褐色ゲル）の示差熱分析は J. L. Kulp および A. F. Trites⁶¹⁾, M. A. Gheith²⁵⁾, R. C. Mackenzie⁴⁴⁾⁶²⁾ によつて行われた。この曲線は附着水の脱水による吸熱ピークを有し、これより高温部には Fe_2O_3 の結晶化による発熱ピークが続き、両者の間でハリテツ鉱やウロコテツ鉱の生成を示すピークが出現しない。このことより J. L. Kulp 等はセキテツ鉱は天然においてゲルの脱水によつて生じた可能性が多く、ハリテツ鉱、ウロコテツ鉱はむしろ第一鉄の化合物の緩慢な酸化によるものであることを述べている。

天然に産する非晶質ないしゲル状含水酸化鉄の例はあまり多くない。このことはゲルが急速に結晶化することによって了解されよう。しかし地表で現在沈澱生長を続けているものの一部は明かにゲル状をなしている。筆者⁶³⁾ は宮城県松岩鉱山の旧坑道の水中より豆状カッテツ鉱を得た。X 線的に非晶質であるが、120 日間室内に放置するとハリテツ鉱型の結晶性を示すことを明かにした。

6. 熱的研究

従来行われたカッテツ鉱に関する種々の測定実験のうち最も興味深いものの一つは加熱変化である。カッテツ鉱の加熱実験は加熱脱水量の測定と示差熱分析が主なものである。

E. Posnjak および H. E. Merwin⁸⁾ は多くの試料の加熱減量曲線を求めている。第 3 図にこの数例を示した。同図 I は高結晶度のハリテツ鉱の場合である。215° C で結晶水が脱水して急激な減量を示し、この前後で殆んど変化しない。同図 II は結晶度が前者に劣るハリテツ鉱の場合である。I より低温の 185° C で脱水し、この前後でやや顕著に減量し、結晶水以外の水を有することを示す。これらに反し、同図 III は明瞭な脱水温度を示さないで、だらだらと減量する。非結晶質なカッテツ鉱および turgite (熱的

に不活性な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に水が附着したもの)はこの例である。同図 IV, V はそれぞれウロコテツ鉱, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁴³⁾ の脱水曲線の一例を示したものである。これらの脱水曲線もハリテツ鉱の場合と同様、結晶度によつて脱水温度およびこの前後の減量程度を異にする。かゝることより脱水曲線は鉱物種によつて支配されると同時に結晶度をも反映することが了解され、従つて脱水曲線のみより鉱物種を推定することは一般に不可能である。

N. S. Kurnakow および E. T. Rode⁶³⁾ は脱水曲線を基にして水の結合状態を第4図の α , β , γ の3種に区別している。 α は含有水が 0~8% の場合で脱水は徐々に行われる。Turgite, 加水セキテツ鉱の如く $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に緊密に随伴する水の脱水がこれに該当する。 β は水が 9.9~13.2% の場合でハリテツ鉱およびウロコテツ鉱の結晶水の脱水する場合である。 γ は xanthosiderite の如く水が 13.8% 以上の場合にみられるもので、吸着水の脱水を示すものである。

示差熱分析は古くより行われて来た方法であつて、近年装置の改善が目ざましく、ある程度の定量的取扱いに堪えるまでに進歩した。近年 J. L. Kulp および A. F. Trites⁶¹⁾, M. A. Gheith²⁵⁾ 等によつてすぐれた示差熱分析による研究が行われ、次の事項が明かにされた。(1) 試料の粒度の小さいほど

第4図 カッテツ鉱の脱水曲線

- 1: (0-8% H_2O), turgite, hydrohematite
 2: (9.9-13.2% H_2O), ハリテツ鉱, ウロコテツ鉱
 3: (>13.8% H_2O), xanthosiderite

ピーク温度が低下する。(2) 不活性の不純物が増すとピーク温度が低くなり、しばしばピークの幅が広がられかつ振幅を減ずる。(3) 温度上昇率を増せばピーク温度は低下する。(4) ハリテツ鉱の結晶水の離脱による吸熱ピーク温度は $395^\circ \pm 10^\circ \text{C}$ である (ただし 12°C/min , 180~200 mesh)。(5) ウロコテツ鉱は 350°C で脱水し、この後に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 転移による発熱ピークが続く。(6) 示差熱分析によつてウロコテツ鉱とハリテツ鉱の混合比を半定量することが出来る。

他方筆者⁵⁴⁾ の実験 (10°C/min , -200 mesh) ではハリテツ鉱の発熱ピークは $250 \sim 380^\circ \text{C}$ の間に変化し、ウロコテツ鉱のそれは $300 \sim 340^\circ \text{C}$ の範囲にあつて、ピーク温度は大幅に変動する。この温度変化は主として結晶度に支配されるものであることを X 線で確かめ、さらに多くの実験を行つた結果、ハリテツ鉱の結晶度と熱曲線との関係を第5図の如く帰納した。同図1は非結晶質のもので2, 3, 4, 5, 6の順に結晶度を高め、6は最も結晶度の

第 5 図 ハリテツ鉱の結晶度による示差熱分析の変化模式図

高いものである。6 は結晶水の脱水によるただ一つの吸熱ピークを有し、結晶度の低下と共にピーク温度を減じ、これに伴つて吸着水の離脱による吸熱ピークが現われるようになる。4 の 200°C 以下の 3 個の吸熱ピークは低温よりそれぞれ湿分、吸着水、吸蔵水の脱水に帰因する。さらに結晶度が低下すると附着水の吸熱ピークのみで、結晶水の脱出によるものが消滅し、代つて Fe_2O_3 の結晶化による発熱ピークが出現する。このピークは結晶度が低いほど高温部に移行する。すなわち同一種の鉱物にあつては熱曲線の形はもつぱら結晶度によつて支配されるものであつて、J. L. Kulp 等の結論はほぼ同一の結晶度を有するものについての結果であることが判明するであろう。

7. カッテツ鉱と酸化鉄鉱との安定関係

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 3 種の同質異像は何れも加熱によつて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化する

る。すなわち $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は $150\sim 200^\circ\text{C}$ で脱水して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になる。天然のウロコテツ鉱は G. F. Hütting および H. Carside⁶⁴⁾ によると 10mm Hg の下では 240°C で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変じ、また他の実験によると人工 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は $250\sim 300^\circ\text{C}$ で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変ずる。筆者の実験^{65,66)} では釜石鉱山産ウロコテツ鉱は 180°C 1 時間で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に、 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 1 時間で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にかわる。

ハリテツ鉱とセキテツ鉱の安定関係についての研究は非常に多い。次に数例をあげる。E. Posnjak および H. E. Merwin⁶⁷⁾ によると空中で $145\sim 220^\circ\text{C}$ に数週間加熱すると $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変じ、G. Tunell および E. Posnjak⁶⁸⁾ によると $\text{N}/10$ HCl 溶液中では約 100°C で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変ずる。J. W. Gruner⁶⁹⁾ はガラス管中にハリテツ鉱を水と共に密閉し、 200°C および 300°C に 21 日間保つたところ、 200°C のものは変化しないが、 300°C の場合水面上のカッテツ鉱が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変ずる現象を観察した。

以上のデータおよびここに述べない多数の資料を総括するとハリテツ鉱は $100\sim 300^\circ\text{C}$ の間で脱水して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化する。一定の変化温度を持たないのは加熱時間、圧力、媒介物の存否と種類およびその pH 等によるが、他方結晶度によつても影響されると思われ、今後の研究が望まれる。

近年 F. G. Smith および D. J. Kidd⁷⁰⁾ は高压下の水中、および稀薄 NaOH 水溶液中の両者の関係を吟味して次の結果を得ている。(1) 封管中の水中では $125\pm 15^\circ\text{C}$ で、 0.1 M. NaOH 水溶液中では $165\pm 5^\circ\text{C}$ で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変ずる。(2) $2,000$ 気圧までの実験では $1,000$ 気圧上昇によつて温度は 5°C 弱上昇するに過ぎない。(3) 両者間の安定関係は天然では $150\pm 20^\circ\text{C}$ と考えられ、地質学的寒暖計として利用出来る。しかし筆者の観察によるとセキテツ鉱は天然風化によつてハリテツ鉱化する反面、ハリテツ鉱も老化して容易にセキテツ鉱化（あるいは加水セキテツ鉱化）しているので室内の実験結果をそのまま天然現象に適用することは硫化鉱物の加熱実験の場合と同様、はなはだ危険であるといわねばならない。

8. 硫化鉄鉱および酸化鉄鉱のカッテツ鉱化

硫化鉄鉱と酸化鉄鉱の天然風化によつて生じたカッテツ鉱は不純物が少ない場合が多いので鉱物学的取扱いが簡単であるばかりでなく、生成環境との関係を吟味する上でも好都合である。硫化鉱物後のカッテツ鉱の色や蜂房構

造 (cellular boxwork) より原鉱物を推定し、鉱床探査に役立たせようとする試みは二次富化の問題とも連関し、今世紀初頭に盛んに行われた。

色に関しては例えば暗褐色、暗紅色、橙色のカッチツ鉱は原鉱物が銅鉱物であることを示し、黄色、橙紅色は原鉱物がオウテツ鉱であることが述べられ、また露頭部にみられる褐色、暗紅色、深紅色、黄褐色、黄色の鉄質物はそれぞれ移動性セキテツ鉱、残留セキテツ鉱、残留ハリテツ鉱、移動性ハリテツ鉱、テツミョウバン石をあらわすことが指摘された。人工物⁷¹⁻⁷⁴⁾については赤色、褐色、黄色、黒色等のものが得られ、色と鉱物学的本質との関係が種々研究されたがいまだ一定の結論に達していない。色は化学成分、結晶度、不純物、有孔率、粒度等と広汎に関係し、はなはだ複雑であつて研究の困難さが想像される。

オウテツ鉱の酸化特に蜂房構造は A. N. Winchel⁷⁵⁾, F. F. Grout⁷⁶⁾, H. A. Buehler および V. H. Gottschalk^{77/78)}, W. H. Emmons⁷⁹⁾, R. Blanchard および P. F. Boswell⁸⁰⁾, O. W. Jarrell⁸¹⁾, A. Loche⁸²⁾, H. Morse⁸³⁾ 等の他多数の人々によつて行われ、ある程度の成果が得られているが、鉱物内容についての研究は多くなく、酸化鉄鉱の研究に至つては寥々たるものである⁸⁴⁾。つぎに本邦の酸化鉄鉱および硫化鉄鉱のカッチツ鉱化に関する研究結果を摘要する⁵⁴⁾。

オウテツ鉱の仮晶をなすカッチツ鉱は武石、榍石、角石等と呼ばれ、これにはハリテツ鉱型とウロコテツ鉱型とがある。しかし通常一方が他方がある程度作り、単独の鉱物より構成されるものは少い。ウロコテツ鉱は表面および割目よりハリテツ鉱化している。ハリテツ鉱の一部は老化脱水してセキテツ鉱 (または加水セキテツ鉱) に変じ、セキテツ鉱は再びハリテツ鉱化し、両者は可逆の関係にある。主な変質過程は下記の如くである。

ジリュウテツ鉱は普通ハリテツ鉱に変化し、かつハリテツ鉱の一部が加水セキテツ鉱と可逆的に変化することはオウテツ鉱の場合と同様であり、ジリュウテツ鉱より非晶質含水酸化鉄を経て加水セキテツ鉱に変わることもある。

セキテツ鉱は加水セキテツ鉱を経てハリテツ鉱に変わる。

大部分のジテツ鉱後のカッチツ鉱はハリテツ鉱型に属するが、多少のウロコテツ鉱を含むことがあり、酸化環境に応じて、中間物としての加水ジテツ

鉱, hydromaghemite, 加水セキテツ鉱, maghemite を生ずる。主要な変質過程は下記の如くである。

なお酸化鉄および硫化鉄後のカッテツ鉱は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で示されるものよりもはるかに多量の水を含み、かつ結晶度が低く、大部分のものは加水ハリテツ鉱 ($\text{HFeO}_2 \cdot \text{aq}$)、加水ウロコテツ鉱 ($\text{FeOOH} \cdot \text{aq}$) と呼ぶべきものである。

これまで述べたところで明らかなように二次的カッテツ鉱の鉱物組成は原鉱物によつて異なると同時に、オウテツ鉱後のカッテツ鉱でもウロコテツ鉱を主とするものとハリテツ鉱を主とするものの双方が存在するので酸化環境が鉱物組成をある程度規定することは明らかであろう。いまオウテツ鉱後のウロコテツ鉱とハリテツ鉱の産状を比較すると、前者は母岩に散点する小形のオウテツ鉱後のものに比較的多く、大規模なオウテツ鉱々床の露頭部のものはハリテツ鉱のみでウロコテツ鉱はほとんど含まれていない。このことよりハリテツ鉱は pH が低くかつ急激に酸化されて生じ、ウロコテツ鉱は pH が比較的高くしかも緩慢に酸化された場合に生じ易いことが考えられ、かつウロコテツ鉱の場合は周囲の母岩の風化に伴う岩石分解物に強く影響されたことは想像に難くない。

ハリテツ鉱とウロコテツ鉱の生成を規定する条件は鉱物化学の立場でも明瞭を欠いているが、これを暗示するような二、三の事項が知られている。すなわちハリテツ鉱は pH が低くて急激に酸化された場合に多いのに対し、ウロコテツ鉱は pH 高く緩慢に酸化されてしかも K^+ , Na^+ 等が多い場合に生じ易い。また $\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ のような亜鉄酸アルカリを加水分解すると ($\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeO} \cdot \text{OH} + 2\text{NaOH}$) ウロコテツ鉱を生ずることも知られている。また他方酸化鉄は酸性または中性溶液中では Fe^{+++} を含む溶液と平衡し、アルカリ溶液中では鉄酸イオンあるいはこの誘導体を含む溶液と平衡する。

しかるにハリテツ鉱とウロコテツ鉱の結晶構造はそれぞれ、 HFeO_2 、 $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ であることが知られているので*、アルカリ溶液では後者の方がより安定であろう。これらの事実はオウテツ鉱後のウロコテツ鉱の産状より帰納した結果とおいむね協和すると思われるが、なお今後の研究が必要である。

9. カッテツ鉱の随伴鉱物

肉眼的に純粋なカッテツ鉱を化学分析すると主成分である Fe_2O_3 、 H_2O の他に種々の不純物（ケイ素、アルミニウム、カリウム、ナトリウム、マンガン、鉛、亜鉛、銅、ヒ素、カルシウム、マグネシウム、リン、炭素、チタニウム、バナジウム、イオウ、ニッケル、クロム等）が検出される⁸⁷⁾。これら不純物の種類と量とはカッテツ鉱の成因と密接に関係しはなはだ興味深い問題である。

カッテツ鉱にはケイ酸が最も普遍的に、しかも多量に存在する。露天化残留鉱床にあつてはカッテツ鉱は原鉱物の劈開や割目を仮晶的に残して蜂房構造をなし、非晶質または潜晶質ケイ酸と密に共生していわゆるカッテツ鉱質ヘキギョク (limonitic jasper) をなすことが多く、 SiO_2 70%以上に達することも珍しくない。

アルミニウムはラテライト型鉱床ではボーキサイト鉱物や粘土鉱物として含まれ、カリウム、ナトリウムは機械的に混入した粘土鉱物や造岩鉱物中に含まれる他、硫酸塩鉱物（テツミョウバン石）⁸⁸⁾ としても含まれる。

ヒ素は原鉱物にヒ素鉱物（例えばリュウヒテツ鉱）を含めばスコロド石、アルミナスコロド石がしばしば二次的に生じ、鉄、銅、亜鉛イオンと共存すると含水ヒ酸鉄、含水ヒ酸銅、含水ヒ酸亜鉛（オリーブドウ鉱、リョクアエンドウ鉱、イキョク鉱等）⁸⁹⁾ を作る。

炭素は沈澱型鉱床中に有機物として含まれる他、炭酸々性鉱泉から沈澱した鉱床にあつては炭酸塩鉱物（リョウテツ鉱、ホウカイ石、リョウウド石等）として産し、接触銅亜鉛鉛鉱床にあつてはクジャク石、ランドウ鉱、ハクエン鉱、リョウアエン鉱等として含まれることが多い。

* ハリテツ鉱、ウロコテツ鉱の結晶構造をそれぞれ $\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$ 、 $\gamma\text{-FeO} \cdot \text{OH}$ とする研究もある⁸⁵⁾⁸⁶⁾。これが正しいとすれば両者共アルカリにおける方がより安定である。

リンは沈澱型鉱床中に含水リン酸塩鉱物 (ferrivivianite, cacoxenite, bosporite, strengite 等)⁸⁸⁾として含まれ、チタン、バナジウムは砂鉄層中のカッテツ鉱にしばしば濃集し、後者はまた沈澱性鉱床中にも含有される。

マンガンは $\text{MnO} \cdot \text{OH}$ 等として沈澱性カッテツ鉱と共生し、また鉄を置換しているともいわれる。ニッケル、クロムはラテライト型鉱床に広く分布し、イオウは硫酸鉄、塩基性硫酸鉄として含まれる。カッテツ鉱中の微量成分の研究は今後に残されている。

10. 最近の本邦におけるカッテツ鉱の研究

池上茂雄⁸⁹⁾は北海道のカッテツ鉱床の一部を記載し、大町北一郎⁹⁰⁾は釜谷鉱山のセキテツ鉱々床をしらべ、セキテツ鉱が硫化鉄の酸化によつて生じた可能性が多いことを述べた。本田朔郎⁹¹⁾は逢来高松鉱山の褐色塊鉱、赤色黄粉、赤色粉の3種の鉱物組成を明らかにし、かつ蘇苔類を交代した塩基性硫酸鉄様鉱物⁹²⁾を記載した。椎川誠⁹³⁾は秋田県下の鉱床を広く調査し各地でカッテツ鉱と共生するテツミョウバン石およびハクテツ鉱を見出し、沈澱性鉱床の成因について研究している。末野悌六および小出博⁹⁴⁾はX線的研究を行い、かつ後者⁹⁵⁾は沼鉄鉱の成因と鉱床の形態について述べた。櫻井欽一、岡本要八郎は本邦の武石を多数蒐集し、結晶形態について研究した。斎藤正次⁹⁶⁾は群馬カッテツ鉱々床より本邦最初の特ツミョウバン石を記載し、この鉱床について詳細な研究を行つた。片山信夫^{97/98)}は各地よりテツミョウバン石を発見し、このカリ資源としての利用について研究し、かつテツミョウバン石カッテツ鉱々床の生成過程について論じた。湊秀雄⁹⁹⁾はカッテツ鉱に伴うヒ酸塩、リン酸塩鉱物を記載し、向正夫^{100/101)}は沼鉄鉱のX線的研究と加熱実験を行い含水構造についての見解を發表した。福尾崇一¹⁰²⁾は瀬戸地方の鬼板中のカッテツ鉱の鉱物内容を明らかにし、兼松四郎¹⁰³⁾は滋賀県別所産の高師小僧の産状をのべ、その成因について考察した。鶴飼保郎¹⁰⁴⁾は電媒常数による熱的研究を行い、岩崎岩次、福富博、樽谷俊和⁶⁰⁾は別府温泉の鉄質沈澱物をしらべた。筆者^{50/54/65/66/105)}は本邦の多数の資料をX線、熱分析、化学分析、顕微鏡によつてしらべ、カッテツ鉱の鉱物学的本性を明らかにすると共に、とくに酸化鉄鉱および硫化鉄のカッテツ鉱化過程を求め、鉱物の性質と組成が生成環境と密接な関係にあることを明らかにした。松井健、加藤芳朗¹⁰³⁾は静岡県新所原附近の洪積土壌中の、柿谷悟¹⁰⁷⁾は大阪洪積

層中のカッチツ鉱についてのべた。K. Katsurai および T. Watanabe¹⁰⁸⁾ は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の分解並びに FeCl_3 水溶液の加水分解によつて生ずる酸化鉄鉱について研究し、S. Miyake¹⁰⁹⁾、上田良二¹¹⁰⁾、吉岡秀⁴⁵⁾⁴⁶⁾、阿部隆治⁴²⁾ 等は鉄の腐蝕によつて生ずる含水酸化鉄をしらべ、坪田博行は温泉の炭酸カルシウム沈澱物中の鉄の酸化物について研究し（私信）、武井武¹¹¹⁾ は種々の酸化鉄を製造し、磁性を研究している。また他方カッチツ鉱が本邦の最も重要な鉄鉱石であるところから、カッチツ鉱の脱ビ、焼結、被還元性等に関する研究が多数あるがこゝでは省略する。

11. あ と が き

カッチツ鉱に関する二、三の問題を選び、研究経過を重点的に述べると共に今後の問題の所在点を明らかにしようとしてつとめた。しかしこの方面の研究は複雑多岐に亘つており、総ての事項を網羅することは紙面の都合で到底不可能であつた。とくに粘土および土壤中の水酸化鉄や沈澱性鉱床の成因に触れることが出来なかつたのは遺憾で、これらの問題については別の機会に譲りたい。なお文献や図表も最少限に止めざるを得なかつたことを附記する。

本文を記述するにあつて種々の御高配を得た竹内常彦博士、片山信夫博士、櫻井欽一博士および文献蒐集に協力された斎藤浩三学士に深謝する。

文 献

- 1) Hintz, C: Handbuch der Mineralogie I, pt 2, 2008 (1910).
- 2) Doelter, C.: Handbuch der Mineral Chemie III, pt 2, 667, 680 (1926).
- 3) Böhm, J: Zeits. krist., **68**, 567 (1928).
- 4) Thiessen, P.A. and R. Köppen: Zeits. anorg. Chem., **189**, 113 (1930).
- 5) Thiessen, P.A. and R. Köppen: Zeits. anorg. Chem., **228**, 57 (1936).
- 6) Meller, T. W.: Comprehensive Treatise of Inorg. and Theo. Chem., **13**, 859 (1935).
- 7) Lacroix, A.: Minéralogie de la France, **3**, 360 (1901).
- 8) Posnjak, E. and H. E. Merwin: Am. Jour. Sci., **47**, 311 (1916).
- 9) Böhm, J.: Zeits. anorg. Chem., **149**, 203 (1925).
- 10) Palache, C., H. Berman and C. Frondel: Dana's System of Mineralogy, 7th ed. 682 (1944).
- 11) Darken, L. S. and R. W. Gurry: Jour. Am. Chem. Soc., **67**, 1398 (1945).
- 12) Darken, L. S. and R. W. Gurry: Jour. Am. Chem. Soc., **68**, 798 (1946).
- 13) Jette, E. R. and F. Foote: Jour. phys. Chem., **1**, 29 (1933).

- 14) 竹内 榮, 井根謙三: 金属誌, **14**, 23 (1950).
- 15) Brun, A.: Compt. Rend. Soc. Phys. Hist. Nat. Genève, **41**, 94 (1924).
- 16) Brun, A.: Arch. Sc. Phys. Nat., **41**, 94 (1924).
- 17) Bitsianes, G. and T. C. Joseph: Jour. Metal, **5**, 164 (1953).
- 18) Bitsianes, G. and T. C. Joseph: Jour. Metal, **6**, 150 (1954).
- 19) Marel, H. W.: Jour. Sed. Petr., **21**, 13 (1951).
- 20) Hägg, G.: Zeits. phys. Chem., **29B**, 95 (1935).
- 21) 渋谷五郎: 山口大学理学会誌, **5**, 1 (1954).
- 22) Glemser, O. and E. Gwinner: Zeits. anorg. Chem., **240**, 161 (1939).
- 23) Tombs, N. C. and H. P. Rooksby: Acta Cryst., **4**, 474 (1951).
- 24) Abraham, S. C. and B. A. Colhoun: Acta Cryst., **6**, 105 (1953).
- 25) Gheith, M. A.: Am. Jour. Sci., **250**, 677 (1952).
- 26) Schmidt, E. R. and F. H. S. Vermass: Am. Min., **40**, 422 (1955).
- 27) 伊藤建三, 渋谷五郎: 本邦産磁鉄鉱の示差熱曲線, 鉄物学会 1955 年会講演.
- 28) Leith, C. K. and W. J. Mead: Am. Inst. Met. Eng. Trans., **42**, 90 (1911).
- 29) Spiroff, K.: Econ. Geol., **33**, 818 (1938).
- 30) Rosler, H.: Neues Jahr. Min., **15**, 231 (1954).
- 31) Friedman, S. A.: Econ. Geol., **49**, 101 (1954).
- 32) Baudisch, O. and L. A. Welo: Naturwissenschaften, **21**, 659 (1933).
- 33) Meller, T. W.: Comprehensive Treatise of Inorg. and Theo. Chem., **13**, 718 (1935).
- 34) Natta, G. u. A. Casazza: Gaz. Chim. Ital., **58**, 344 (1928).
- 35) Hütting, G. F. and H. Möldner: Zeits. anorg. allgem. Chem., **196**, 177 (1931).
- 36) Meller, T. W.: Comprehensive Treatise of Inorg. and Theo. Chem., **13**, 721 (1935).
- 37) Feitknecht, W. u. G. Keller: Zeits. anorg. Chem., **262**, 61 (1950).
- 38) Wells, A. F.: Structure Inorganic Chemistry, 2nd ed., 413 (1950).
- 39) Welo, L. A. and O. Baudisch: Chem. Rev., **15**, 45 (1934).
- 40) Meller, T. W.: Comprehensive Treatise of Inorg. and Theo. Chem., **13**, 88 (1935).
- 41) Rankama, K. and T. G. Sahama: Geochemistry, 659 (1950).
- 42) Abe, R.: Jour. Phys. Soc. Japan, **6**, 345 (1951).
- 43) Weissner, H. B. and W. O. Milligan: Jour. Am. Chem. Soc., **57**, 238 (1935).
- 44) Mackenzie, R. C.: Problems of Clay and Laterite Genesis, 65 (1952).
- 45) Yoshioka, H.: Jour. Phys. Soc. Japan, **4**, 270 (1949).
- 46) 吉岡 秀: 科学, **18**, 413 (1948).
- 47) Starke, K.: Zeits. phys. Chem., **42 B**, 159 (1939).
- 48) Frondel, C.: Am. Min., **38**, 761 (1953).
- 49) Verwey, E. T. W. and E. L. Heilmann: Jour. Chem. Phys., **15**, 174 (1947).
- 50) 南部啓夫, 竹内常彦: Hydromagnetite について, 地質学会総会講演 (1956).
- 51) Krause, A., H. Lakósiukówna and J. Cichowski: Zeits. anorg. allgem. Chem., **208**, 282 (1932).

- 52) Krause, A. and Z. Pilawski: *Zeits. anorg. allgem. Chem.*, **197**, 301 (1931).
- 53) Spencer, L. J.: *Min. Mag.*, **18**, 339 (1919).
- 54) 南部松夫: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **11**, 35 (1955).
- 55) Fernnelius, C. C.: *Inorganic Syntheses*, **2**, 215 (1946).
- 56) Weissner, H. B. and W. O. Milligan: *Jour. Phys. Chem.*, **39**, 25 (1935).
- 57) Baudisch, O. and W. Albrecht: *Jour. Am. Chem. Soc.*, **54**, 943 (1932).
- 58) Weissner, H. B. and W. O. Milligan: *Jour. Phys. Chem.*, **38**, 513 (1934).
- 59) Weissner, H. B. and W. O. Milligan: *Jour. Phys. Chnm.*, **44**, 108 (1940).
- 60) 岩崎岩次, 福富 博, 樽谷俊和: *日化*, **75**, 282 (1954).
- 61) Kulp, J. L. and A. F. Trites: *Am. Min.*, **36**, 23 (1951).
- 62) Mackenzie, R. C.: *Nature*, **164**, 244 (1949).
- 63) Kurnakow, N. S. and E. J. Rode: *Zeits. anorg. Chem.*, **169**, 57 (1923).
- 64) Hütting, G. F. and H. Carside: *Zeits. anorg. Chem.*, **179**, 49 (1929).
- 65) 南部松夫: 鉱物学雑誌, **2**, 275 (1955).
- 66) 南部松夫: 針鉄鉱および鱗鉄鉱の加熱変化, 手記 (1954), 未発表.
- 67) Posnjak, E. and H. E. Merwin: *Jour. Am. Sci.*, **44**, 1965 (1922).
- 68) Tunell, G. and E. Posnjak: *Econ. Geol.*, **26**, 237 (1931).
- 69) Gruner, J. W.: *Econ. Geol.*, **25**, 715 (1930).
- 70) Smith, F. G. and D. J. Kidd: *Am. Min.*, **34**, 403 (1949).
- 71) Tomashi, D.: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **12**, 1924, 2334 (1879).
- 72) Bemmelen, V.: *Zeits. anorg. Chem.*, **20**, 185 (1899).
- 73) Ruff, R.: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **34**, 3417 (1901).
- 74) Fischer, H. W.: *Zeits. anorg. Chem.*, **66**, 37 (1910).
- 75) Winchell, A. N.: *Econ. Geol.*, **2**, 290 (1907).
- 76) Grout, F. F.: *Econ. Geol.*, **3**, 532, (1908).
- 77) Buehler, H. A. and V. H. Gottschalk: *Econ. Geol.*, **5**, 28 (1910).
- 78) Buehler, H. A. and V. H. Gottschalk: *Econ. Geol.*, **7**, 15 (1912).
- 79) Emmons, W. H.: *U. S. Geol. Survey Bull.*, **625**, 1 (1917).
- 80) Blanchard, R. and P. F. Boswell: *Econ. Geol.* **22**, **25**, **29**, **30**, (1925-1935).
- 81) Jarrell, O. W.: *Econ. Geol.*, **39**, 251 (1944).
- 82) Locke, A.: *Leached Outcrops as Guide to Coppr Ores*, 105 (1926).
- 83) Morse, H. W. and A. Loche: *Econ. Geol.*, **19**, 249 (1924).
- 84) Backmann, H. G.: *Neues Jahr. Min.*, **6**, 131 (1954).
- 85) Peacock, M. A.: *Trans. Royal. Soc. Can.*, **36**, 107 (1942).
- 86) Glemser, O. u. E. Hartert: *Zeits. anorg. allgem. Chem.*, **283**, 111 (1956).
- 87) Blanchard, R.: *Am. Min.*, **29**, 111 (1944).
- 88) 湊 秀雄: 褐鉄鉱にともなうカリ, 磷及び砒素 (新資源叢書 2), 5 (1953).
- 89) 池上茂雄: 北海道学芸大学紀要 (第 2 部), **5**, 55 (1954).
- 90) 大町北一郎: 鉱山地質, **5**, 241 (1955).
- 91) 本多朔郎: 鉱山地質, **5**, 272 (1955).
- 92) 本多朔郎: 鉱山地質, **6**, 29 (1956).
- 93) 椎川 誠: 秋田大学学芸紀要, **6** (1956), 近刊.
- 94) 末野第六, 小田 博: 戦研 G-2, 土窯式製鉄法の研究, (1944).

- 95) 小田 博: 地球科学, **13**, 12 (1953).
- 96) 斎藤正次: 地質調査所報告, **129** (1949).
- 97) 片山信夫: 鉱山地質, **3**, 114 (1953).
- 98) 片山信夫: 褐鉄鉱にともなうカリ, 燐及び砒素 (新資源叢書 2), 9 (1953).
- 99) 例えば, 湊 秀雄: 地質学雑誌, **55**, 9 (1949).
- 100) 向 正夫: 日本鉱業会誌, **66**, 123 (1950).
- 101) 向 正夫: 日本鉱業会誌, **66**, 202 (1950).
- 102) 福尾券一: 鉱物学雑誌, **2**, 292 (1955).
- 103) 兼松四郎: 岩石礦物礦床学会誌, **37**, 117 (1953).
- 104) 鶴飼保郎: 地質学雑誌, **58**, 250 (1952).
- 105) 南部松夫: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **10**, 5 (1954).
- 106) 松井 健, 加藤芳郎: 資源科学研究所彙報, **39**, 2 (1955).
- 107) 柿谷 悟: 地質学雑誌, **61**, 353 (1955).
- 108) Katsurai, T. and T. Watanabe: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Japan, **13**, 89 (1930).
- 109) Miyake, S: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Japan, **36**, 363 (1939).
- 110) Ueda, R. and H. Yoshioka: Proc. Japan Acad., **22**, 198 (1946).
- 111) 武井 武: 金属分科会報告, **12**, 54 (1954).
- 112) Paidassi, J.: Rev. Métall, **52**, 869 (1955).

群馬県坂下のアラレ石

群馬県多野郡上野村坂下でジャモン岩中からアラレ石を採集した。このアラレ石はジャモン岩中に脈状または狭長なレンズ状をなして産するもので、針状結晶の並立状または放射状集合体をなし、脈の中央部にあるすき間には遊離した針状結晶がみられる。ときには表面がじんぞう状またはぶどう状を呈するが、そのような時でも表面は平滑でなく遊離した針状結晶のためささくれ立っている。脈壁に近い部は白色であるが中央に近い部は淡黄色を呈し、両者の境界は明らかである。結晶の長さは 1~2.5 cm で一様に強い絹糸光沢が見られる。鏡下では無色透明で二軸性、延長方向は負である。(秀平重久)