

黒鑛母液果して酸性なりや

木 下 龜 城

緒 言

鑛床が如何なる溶液より成生されたか云ふことは果して現在の鑛床學の智識で闡明することが出来ませうか。此問題は鑛床學上甚だ興味のある問題でありますが夫れと同時に甚だ困難な問題であると思ふのであります。

黒鑛鑛床の母液に就きましても今迄色々な議論があり種々な説が出ました。先づ第一に此問題について述べられたのは平林博士であります。尤も平林博士は(1)は之について詳細なる論述を試みられませんでした。鉛、亜鉛、バリウム等は夫れ \sim PbS , ZnS , $BaSO_4$ 或は $BaCO_3$ として含有せられ、其外に遊離硫酸があつて酸性であつたと云ふ御意見の様に伺れます。

次で岩崎(重三)學士(2)は黒鑛は遊離硫酸を含んだ酸性溶液から形成されたものと論せられました。又大橋教授は黒鑛々床は黄鑛體、黒鑛體、硫酸鹽鑛體の順序に成生されたものであるが(3)黄鑛の母液は酸性度低く、或は中性若くは弱アルカリ性であつたかも知れぬが、其の母液が次第に弱酸性となり、次で強酸性となつた時期に黒鑛體を形成し、更に進めば酸性度を減少しこの時期に硫酸鹽鑛

體を作つたものと述ぐ更らに遊離酸として H_2SO_4 , HCl , H_2CO_3 , H_2SiO_2 , H_2S 硫酸鹽として Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$ (?), $ZnSO_4$ 鹽化物として $NaCl$, KCl , $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $AuCl_3$ (?) 硫化物として FeS_2 , ZnS , Ag_2S , PbS , CuS , Cu_2S を含んだとされました。

然し加藤博士は之に反して(5)黒鑛母液は硫酸アルカリ及び硫化アルカリを含みバリウム、カルシウムは炭酸鹽又は鹽化物として含まれ、金屬は何等かの可溶性化合物又は硫化物の形にて溶解され遊離硫化水素を含み、強き遊離酸を含有せず、アルカリ性反應を呈すとされました。

是等の黒鑛母液内に黒鑛の構成々分が如何なる形にて溶解、如何なる形にて運れて來たかと云ふことは純然たる化學的問題でありまして是は將來種々の實驗を基礎として論議決定すべきものだらうと思ひます。然し鑛床學並びに鑛物學の進歩に伴ひまして、鑛床の變質の状態や鑛床中に産します鑛物の種類によつて鑛床を成生した母液が酸性であつたか、それともアルカリ性であるか、と云ふ様な事柄は或程度まで確め得る望みと是に對する方針とが漸く明かになつて行く様でありますでありますから、今是から黒鑛母液の性質を推定することの出来る資料として一二の現象をあけ併せて夫等に就ての卑見を少しく述べたいと思ふのであります。

黃鐵鑛と白鐵鑛

黃鐵鑛は黒鑛々床中に最も廣く分布する鑛物の一つでありまして硅鑛、黃鐵、黒鑛等の成分鑛物

をなし又粒状をなして石膏中に産します。硅酸の成分をなすものは隱微晶質の石英の間に微粒状をなして散在し又は石英の顯微鏡的組脈中に稍大きな粒子として存します。又硫黄中の石英が粒状構造をなす部分では黄鐵礦は其間隙を不規則に満しますが斯様な粒状の石英の間隙を満しますものは先づ石英の集合體中を走る細隙をセクレーション的に充し、續いて此細隙から兩側に交替的に粒状の石英集合體中に入込み其結果樹枝状をなした不規則な外形を示すことがあります。

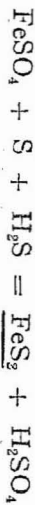
黄鐵礦若くは黑鐵礦中に産するものは粒状の結晶をなし其間隙を黄銅鐵礦若くは、閃亜鉛鐵礦、方鉛鐵礦に満され、又石膏中のものは粒状若くは結晶をなし是等の諸鐵礦物に先立つて晶出した様な外觀を呈します。

之に反して白鐵礦は黄鐵礦中の裂隙又は晶洞に面し、腎臟狀若くは葡萄狀の集合體として産します。が花岡鐵山堂屋敷鐵床から採集致しました標本には輝銅鐵礦の表面が銅藍に變り更らに其表面に葡萄状をなした白鐵礦を生じてゐたものがありました。この事實は黄鐵礦が初生のものであるのに白鐵礦は二次生のものであることを明かに示してゐるものと思ひます。

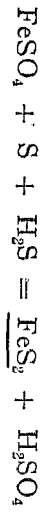
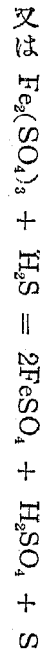
水溶液中から二硫化鐵が生成する場合に如何なる場合に黄鐵礦を生じ如何なる場合に白鐵礦を生ずるか最も精細に研究したものはアツレンの實驗でありますが其要領は次の様であります。

第一 第一鐵の溶液中に硫黄並に硫化水素を加へ、或は第二鐵の溶液中に硫化水素を加へて熱し

ておこす



黑鐵母液果して酸性なりや



等の作用によりまして黄鐵鑛と白鐵鑛の兩者を生じます。其分量は溫度並に酸類の量によつて變化致しますが黄鐵鑛は溫度高く、遊離の酸類のない時にのみ生じ易い事は次の表に示す通であります
溫度と成生物との關係

成 分	溫 度	黄鐵鑛%
FeSO ₄ ·7H ₂ O	5g 300°	56.5
S	0.5g 200°	52.0
H ₂ SO ₄	0.17g 100°	10.0
0°にてH ₂ Sに飽和せる水	100c.c. 50°	6.0

遊離酸と成生物との關係

NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	H ₂ O + H ₂ S	H ₂ SO ₄	黄鐵鑛%
5g	100c.c.	0.50g	43
5g	100c.c.	0.57g	25
5g	100c.c.	0.78g	10
5g	100c.c.	1.18g	7.5

第二 水酸化第二鐵の沈澱物に硫化水素を加へますと硫化第一鐵 FeS と硫黄との混合物を生じます。若し此沈澱を硫化水素を以て飽和した水と共に閉管中に密封して約七日間一四〇度に熱しますと其大部分は黃鐵鑛に變ります。

第三 前者の硫化水素の代りに二硫化アルカリ例へば Li_2S_2 を使用しますと先づ非晶質の二硫化鐵を生じ更らに變じて黃鐵鑛を生じます。

以上の實驗によつて知られます通り第二鐵の化合物の水溶液が硫化水素或は二硫化アルカリに會しますと先づ硫化第一鐵と硫黄とを生じ更に兩者の化合によつて硫化第二鐵を生じます。此際液が中性或は鹽基性の場合には全く黃鐵鑛のみを生じ遊離酸を含み且つ温度の低い場合に限り白鐵鑛をも生じ得るのであります。

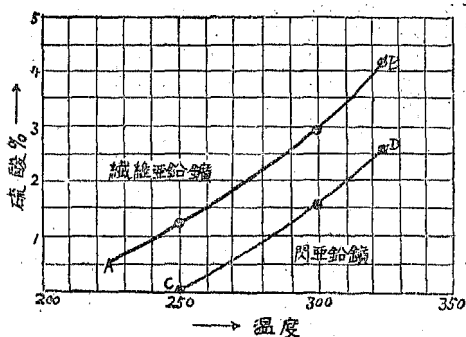
従つて黑鑛々床の様に二硫化鐵の初生鑛物として黃鐵鑛のみを産するものにあつては之が酸性溶液から生ずるかと思ふことは一考を要することと思ひます。

閃亞鉛鑛と織維亞鉛鑛

閃亞鉛鑛は黑鑛の成分として最も重要なものゝ一つであります。多くは二三粒位の粒子として方鉛鑛と共に重晶石の柱狀結晶の間に散在したり又は方鉛鑛と不規則な共生をなします。又石膏中に産することもありますが斯る場合には他の硫化鑛と共に不規則な塊狀をなして鑛染し又は硫化鑛にて鑛染されない石膏と互に縞狀をなして産します。斯様な閃亞鉛鑛は常に粒狀をなし其間を石膏

が満して石膏よりも先きに結晶したものの様であります。

繊維亜鉛鑛の方は黄銅鑛の晶洞中に黄銅鑛、重晶石及方鉛鑛と伴ひ腎臟狀の集合體をなし或は閃亜鉛鑛の表面に薄い蓋被として産します。時には白鐵鑛と互に縞狀をなすものとあります。其何れたるを問はず、常に晶洞に面したる部分若しくは鑛體の角變狀をなした部分に限つて産しまして未だ塊狀の鑛石中に産するものを見ません。是等の性質より考へますと閃亜鉛鑛は初生鑛物として成生され繊維亜鉛鑛は二次的に作られたものゝ様です。



初メノH₂SO₄終
ノ量W+% ヲノH₂SO₄
ノ量

時間
(纖維亞鉛鑛% 閃亜鉛鑛%) 非結晶

成生物

1.0	0.6	3H	50	E0	G0
1.5	1.2	3	60	40	50
2.0	0.9	4	70	30	15
2.5	1.7	5	99	1	5
4.0	2.5	2	100	0	0
6.0	2.9	3	3	3	3
8.0	5.5	3	3	3	3
10.0	7.0	2	2	2	2

Znノ沈殿ヲ生セズ

(250°ノ場合)

閃亜鉛礦及び纖維亞鉛礦が水溶液から生ずる時の條件についてもアッレン氏等の實驗があります。同氏等は $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ の 2% 溶液に硫化水素を通じ種々酸性度の下に ZnS の沈澱を作りましたが、此場合も酸性度の如何によつて甚しく影響がありまして右の表に示す様に強酸性の時は全く沈澱を作らず弱酸性の時は纖維亞鉛礦のみを生じ微弱酸性の時は閃亜鉛礦と纖維亞鉛礦の混合物を生じ中性若くはアルカリ性の時に限り閃亜鉛礦を沈澱するのであります。

方解石と霰石

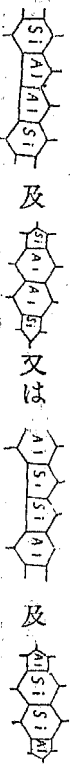
方解石は黒礦の周邊にて重晶石を代表して硫化礦と周密なる結晶を作るものと石膏塊中に石膏と密に共生して出づるものとあります。又霰石は花崗鑛山に見る様に鑛床の四周に發達してゐる粘土中に球狀をなして産するものと湯澤鑛山に於る例の様に葡萄狀をなす白鐵鑛又は纖維亞鉛礦の表面に薄い蓋被として産するものとあります。この中後者は明かに二次生のものであります。前者中には放射狀をなす霰石の纖維を横切つて黄鐵鑛の六面體結晶を存し初生のものゝ様に見えます。(此霰石はマイグン氏の硝酸コバルト液により鑑定した丈け故フアテライトかも知れません)

水溶液から方解石及び霰石の生ずる條件についての研究は澤山ありますが溶液の酸性度に關係あるものにはワルタの研究がありますが、同氏は鹽基性の時は霰石を生じ酸性の時は方解石を生ずると云ふ結論に達しました。又リンク(9)も海水と同成分の溶液に炭酸アルカリを加へて霰石の成生に成功してをります。是等の實驗の結果から見ますと黒鑛中に産する霰石もアルカリ性溶液によつた

ものを考へられます。然しこの事は溶液中に共存する他の鹽類の影響や溫度等によつても變化しますから霞石及び方解石の産することを以つて直ちにそれ等を沈澱せしめた溶液の性質を決定せしめる資料とする事は出来ませんが少くも是等の鑛物の産することは母液中に硫酸や鹽酸のごとき炭酸よりも強力な酸類の存在せなかつた事を示すものと見ることが出来るのであります。

絹雲母

黒鑛々床に多量に伴つて産します所謂粘土は其外觀は粘土に似てをりますが酸化帯以下に産するものを粉末にして見ますと非結晶質の粘土又は隱微晶質の陶土でなく、大部分は美しい干涉色を示す鱗片状又は小纖維から出来てゐます。夫れ故黒鑛に伴ふ所謂粘土は普通の粘土又は陶土でなく大部分絹雲母の集合體であります。所謂絹雲母化作用即ち加里を含む雲母の成生はラバラン、リングレン、ロヂアース、キルク、トルマン、スタイトマン、アンブルビー等によつてアルカリ性溶液が鑛床の母岩に及ぼす變化の中最も特有なものゝ一つであるとされてをりますが實際絹雲母は酸性溶液中では加里を失つて陶土質の物質に變ります。アツシユ(11)の研究によりますと絹雲母は先づ酸によつて分解されて高陵土に變るが更らにそれが分解します。然し高陵土が A 高陵土即ち di-hexite-alumino di-hexite-silicic acid であるか或は B 高陵土即ち di-hexite-silica-di-hexite-aluminic acid であるかによつて分解された結果も



の様な水酸加硅酸礬土を作ります。而して B 珪カ 10) によりますと酸の弱い時は A-Sodium を失つ

て Si-hexites は pentites になるわけでありませんが、酸の強い時は A-Sodium 及 S-Sodium の兩者共に失ふと云ふ事でありませう。従つて是等の研究から考へまして所謂粘土の大部分が雲母物質から出來てゐると云ふことは母液がアルカリ性であつた事を示すものと考へられたのであります。

此處に注意せねばならぬのは同じ黒鑛々床に産します粘土でも酸化帯に産するものは白雲母質のものに限られません。之れは酸性の下降水の作用によつて容易に陶土質のものに變化すまると解釋いたしてをります。

變朽安山岩化作用

黒鑛々床に屢々認められます母岩の變朽安山岩化作用は多くは母液中の硫化水素又は硫化アルカリの作用に依つて起るもので一般にアルカリ性溶液の交代作用と見るべきものとされてをります。

變朽安山岩化作用で最も著しい變化は鐵苦土鑛物が變化して綠泥石に變ること、ボーフィロブラステツクの黃鐵鑛の出來ることです。

鐵苦土鑛物を熱水溶液によつて綠泥石に變化せしむる實驗にはフリーデル(12)等の研究がありますフリーデル氏は苛性曹達 *Sodium hydroxide* 及びアルミニウム酸曹達 *Sodium aluminate* の水溶液を輝石に作用させ五百五十度乃至五百七十度の間で綠泥石に變化させました。この綠泥石に鹽酸を作用させると分解したと申します。

黃鐵鑛もアルカリ性溶液によつてのみ生ずる事は前にも述べた通りであります。

時によると變朽安山岩化作用に於て黄鐵礦が甚だ少く其代りに沸石の産するものがあります。鰐淵鑛山の鑛床の上盤をなす安山岩に斯るものがあります。

ラザレウツチ氏(13)によれば黄鐵礦を含む變朽安山岩化作用は硫化水素或は硫化アルカリを含む場合に生じ沸石を伴ふものは炭酸或は炭酸アルカリを含む場合に生ずると云つてをりますが、ミューレル及ケーニヒスベルゲル(14)もアルカリ性水溶液中に沸石を成生しましたし、ドーブレー(15)も沸石化作用をアルカリ性溶液に特有なものとしてをります。且沸石は強酸性溶液には容易に分解されることが知れてをります。従つて黄鐵礦を含むと沸石を伴ふとに拘らず變朽安山岩化作用は共にアルカリ性溶液に基因するものゝ様であります。

結 論

斯様に黒鑛々床の中にはアルカリ性溶液によつて生ずる鑛物や、酸性溶液に會すれば容易に分解される鑛物を多數に含んでゐるばかりでなく酸性溶液によつてのみ生ずる變質作用例へば母岩の明礬石化作用の如きものは全く存しません。

母岩の珪化作用や脈石として無水珪酸を沈澱します事もアルカリ性溶液によつて作られた鑛床に普通のこと、珪化作用が絹雲母化作用や變朽安山岩化作用に伴ふことや、石炭が殆んで凡ての鑛床の脈石として産することやアメリカのスチームボート、スプリング(16)に珪酸が種々の硫化物と共に沈澱してゐること等から所謂珪鑛の成生もアルカリ性溶液によるものと想像して少しも差支えあ

りません。

要するに黒鑛々床の母液は如何なる状態に各構成々分を溶解してゐたかと云ふことは不明なりと致しましても母液が酸性であつたと云ふこと殊に遊離硫酸や鹽酸を含み強酸性を呈したといふことは甚だ疑はしい事で、アルカリ性溶液によるものとすの方が穩當に想はれるのであります。

文 獻

- (1) 平林武「黒鑛々床調査報文」第二回 一七五頁 (2) 岩崎重三「黒鑛々床の成因に就て」地質學雜誌 第二十一卷 五二四頁 (3) 大橋良一「黒鑛々床の海底成因に就て」地球 第七卷 二〇〇頁 (4) 同「小坂鑛山に於ける黒鑛の成因論に就て」一般黒鑛に及ぶ地質學雜誌 第二十六卷 一二五頁 (5) 加藤武夫「黒鑛々床の成因に就て」地質學雜誌 三十二卷 八二頁 (6) Allen, E.T. Sulphides of iron and their genesis, *Min. and Sci. Press*, Vol. 103, P. 414, 1910 (7) Allen, E.T. and J.L. Crenshaw, Effect of temperature and acidity in the formation of marcasite and wurtzite; a contribution to the genesis of unstable forms. *Am. Jour. Sci.* Vol. XXXVIII, No. 227, 1914, also see same *Journal* XXXIV, No. 341, 1912 (8) Warth, H. *Centralb. f. Min. etc.* 1932, p. 492 (9) Linck, G. *Neues Jahrb. f. Min. etc.* Bei. 1 B. 1, 16, P. 195, 1933 (10) Pukal, W. *Berichte. d. Deutsch. d. chem. Gesellschaft*, 1910, 43 (11) Asch, W. and D. Asch "The silicates in chemistry and commerce," 1913 (12) Doelter, C. "Handbook der mineralchemie." B. II. 2. P. 560-651 (13) Lazarevitz, Die Propylisierung, Kaolinisierung und Verflüsselung und ihre Beziehung zu den Lagerstätten der propylitischen jungen Gold-Silbergruppe. 2. Pr. Geol. 1913, P. 345 (14) Müller, W. J. and J. Koenigsberger. *Über hydrothermal Mineralbildung*, Zeit. f. anorg. u. allgem. Chemie. Bd. 104, 1918 (15) Daubrée, *Etudes synthétiques de géologie expérimentale*, 1879, pp. 179) Brauns, *R. Chemische Mineralogie*, 1893, P. 370 (16) Emmons, W.H. and E.S. Larsen, The hot springs and the mineral deposits of Wagon Wheel Cap, Colorado, *Econ Geol* VIII, P. 245, 1913.