

# 鐵明礬石の研究

田久保實太郎 齋藤光恵 港種雄

## I 序 言

鐵明礬石 (Jarosite) は六方晶系に屬し、鮮黄色、黄褐色又は橙黄色を呈する塊状又は粉状の礦物である。一般に  $K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$  なる化學組成をもち、明礬石 (allunite,  $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ ) に於けるアルミナが鐵によつて置換された成分に該當するものと考えられる。この礦物は既に1838年に發見され、Jarosite なる名稱はその産地の1であるスペインの地名 Branco Jaroso に因んだものらしい。本邦に於ても1947年に地質調査所の齊藤正次技官<sup>1)</sup>が群馬縣群馬鐵山にそれが多量に存在する事を發見し、之に引つづいて長野縣諏訪鐵山、北海道十勝岳及知床半島等にも鐵床が發見され、尙續々と各地に新鐵床が發見されつゝある。本礦物中に含まれてゐる加里分は單に焙燒するだけで硫酸カリを工業的に製出する見込があるので従來本邦に於て主要なカリ資源として用いられてきたカリ石英粗面岩、カリ長石等に伍して一躍戦後の新カリ資源として世の注目を惹くに至つた。事實上地質調査所片山信夫技官を中心に鐵明礬石處理の工業化に關する試験研究が進められ<sup>2)</sup>既に今春三井化學大牟田工場に於て其の公開試験を行ひよいよ鐵明礬石の加里肥料原料としての利用が本格的な軌道にのるようになったことは誠に喜ばしい次第である。片山技官等の研究されている方法はこの礦物の熱分解を利用するものであるが、その他各方面に於て別の方法による處理方法の研究も行われている。<sup>3)</sup> このように、鐵明礬石の工業的處理方法に關する試験研究が比較的多く行われているのに反して鐵明礬石のもつ礦物學的諸性質、特にその熱分解に伴う加里分の溶出機構に關する研究は本邦に於ても諸外國に於ても余り觀られないように思われる。<sup>4)</sup> このような現状にかんがみ、吾々は工業化處理試験研究のための基礎的資料を提供し得るかと思つて鐵明礬石の礦物學的諸性質特に熱分解に伴う

加里の溶出機構の検討を主目的として着手したのである。然しその成果は未だ緒端にふれた程度であるが、ここに今日までに得た結果を公けにして諸賢の御批判を仰ぐ次第である。

## II 試料及其の化學成分

實驗に供した鐵明礬石の試料は群馬縣群馬鐵山に於て地質調査所齊藤技官が採取されたもので、~~之~~を特に研究試料として贈られたものである。その産狀等に就ては既に同技官の詳しい記載がある。<sup>5)</sup> 筆者等の用いたものは黄色塊状のもので部分的に褐色を帯びた所がある。容易に剥ぎとつて粉末を得ることが出來、供試粉末試料は褐色の部分避けてなるべく黄色部から採つた。

**化學分析** 化學分析にはまづ試料から約0.5gを秤量し白金蒸發皿に移し鹽酸を加えて加熱分解した後、水でうすめ、殘鹽を濾別し、灼熱して  $SiO_2$  として秤量した。濾液はアンモニア水を加えてアルカリ性とし、鐵、アルミナを沈澱濾別し、その濾液から酸性溶液に於て  $SO_4^{2-}$  を硫酸バリウムとして沈澱濾別し  $SO_3$  を定量した。更に其の濾液には炭酸アンモンを加えて過剰のバリウムを除去した後鹽酸を加えて蒸發乾涸し、アルカリ分を鹽化物として秤量し、更に  $K_2O$  を鹽化白金法によつて分離定量した。尙鐵の定量はアルミナとの含量を重硫酸カリで熔融して過マンガン酸カリ溶液で滴定した。 $P_2O_5, MnO, CaO, MgO$  に就ては本試料からは檢出されなかつた。

分析の結果は次に示す通りであるが尙 S. L. Penfield<sup>6)</sup> が分析した Arizona の Vulture 鐵山産の鐵明礬石の分析値を参考のために併記した。

ここに記す  $H_2O^{+}$  の分析値は試料中に成分として  $SO_3$  が存在するので Penfield 法等の直接法を適用することが困難なため、熱天秤の減量曲線 (第IV章参照) から之を求めたものである。(これによる  $H_2O^{+}$ 、 $H_2O^{-}$  の値が略正確であることは第V章に示す本試料の恒温減量試験の結果から確認された。) 上表に示す兩者の分析値は多少の相違はあるが各成分共略近的に一致している。

- 1) 齊藤正次 (1948), 地學雜誌, 57, 13
- 2) 片山信夫 (1948), 地質調査所速報, 40.
- 3) 清浦電作他1名 (1947), 工化, 52, 7; 永井彰一郎他2名 (1948), 工化, 51, 9.
- 4) 竹田榮藏, 金子博祐 (1948), 地質調査所速報, 37.

- 5) 齊藤正次 (1947), 地質調査所速報, 4.
- 6) Penfield, S. L. (1881), Amer. Journ. Sci., [3], 21. 160.

	群馬鐵山産 (%)	Vulture 鐵山産 (%)
SiO <sub>2</sub>	0.18	1.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.90	48.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	—
MnO	0.00	—
CaO	0.00	—
MgO	0.00	—
K <sub>2</sub> O	8.51	8.53
Na <sub>2</sub> O	0.39	0.28
SO <sub>3</sub>	32.00	30.42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12.25	12.91
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.25	
計	99.84	101.49

**化學組成** 鐵明ばん石の化學式は一般に [K<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, Pb]・[Fe(OH)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>・[SO<sub>4</sub>]<sub>4</sub> として與えられているが、の SO<sub>4</sub> と結合する K<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, Pb の含有量に應じてそれぞれ Kali-Jarosit, Natro-Jarosit, Plumbo-Jarosit\* と名稱が用ひら一括して Jarosit 群として記載されているが、これによると本礦物及 Vulture 鐵山産のものは明かに Kali-Jarosit に該當するものである。

以下化學組成を考える爲に上記分析値から各成分の分子比を計算すると次の様になる。但し SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は不純物成分に由るものとして除外した。

群馬鐵山産

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0.2874
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O .....	0.0989
SO <sub>3</sub> .....	0.3997
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> .....	0.6799

此れらの分子比から Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> 及び H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 成分の分子数の比は群馬鐵山産では、

$$K_2O : Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O = 1 : 2.94 : 4.04 : 6.87$$

$$\approx 1 : 3 : 4 : 7$$

Vulture Mine 産では、

$$K_2O : Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O = 0.99 : 3.18 : 4 : 7.55$$

$$\approx 1 : 3 : 4 : 7$$

となり従來鐵明ばん石に與えられた化學式 K<sub>2</sub>O・3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・4SO<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O と略一致する。但し H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> の値は Vulture Mine 産の分析値と同様稍大きな値を示してゐる。

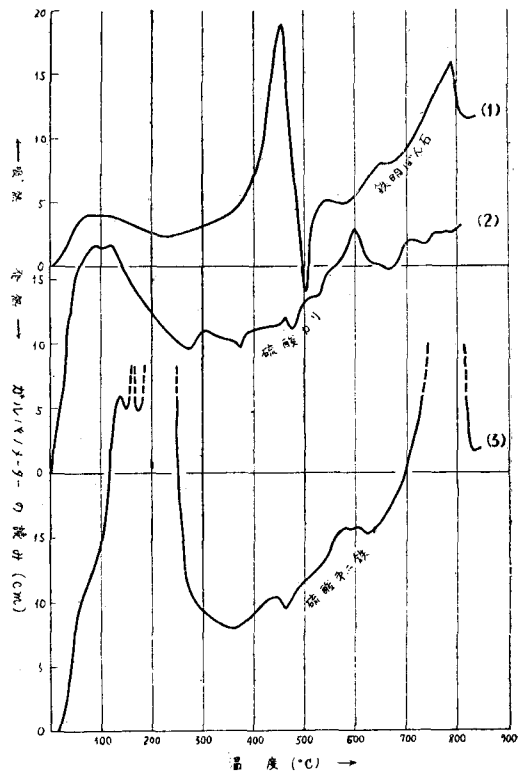
7) Doelter, C. & Leitmeier, Handb. d. Mineralchemie, Bd. 4, (2), 587.

\*之等の礦物名には譯語を控へ原名をそのまま用いた。但し Plumbo-Jarosit には鉛綠ばんと言ふ譯語もある。

III 示差熱分析\*

鐵明ばん石の熱分解機構を明かにするために先づ示差熱分析を行つた。示差熱電對はアルメル・クロメル熱電對を使用し、溫度の測定には白金-白金ロジウム熱電對を用いた。試料は 100 目篩以下のもの約 2g を採り電氣爐中で毎分約 5°C の割合で昇温させ 1 分毎に讀みをとつた。實驗の結果は第 1 圖(1) に示す。このとき三つの顯著な反應が起る。即ち 360°C 附近から脱水に相當する吸熱反應が起り、之が 460°C で完結すると同時に引續き顯著な發熱反應が起る。この發熱反應は 530°C で終り次い

第 1 圖



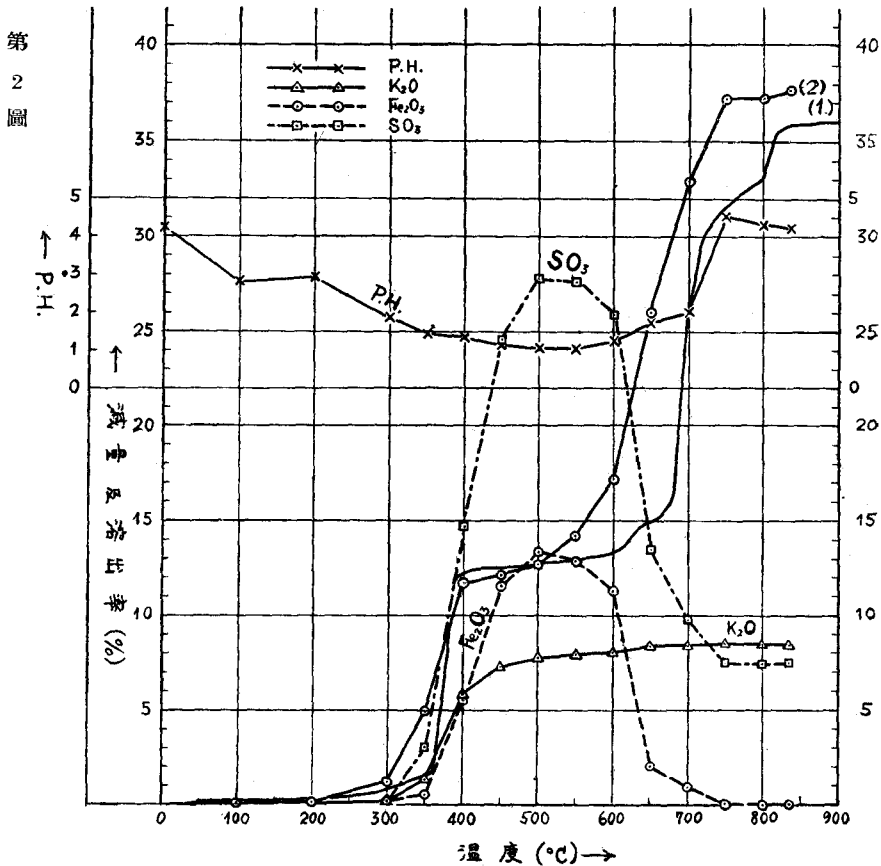
\*物質はその相又は成分に於て或變化がおこれば必ず多少の熱變化を伴うものである。故に物質を一樣な割合で加熱するとき、相又は成分に變化が起れば(例えば熔融、轉移、脱水、脱硫の如き)溫度の降下又は上昇の速度に遲速がおこる。示差熱分析とはかかる相變化を起さない中性體と試料とを同一條件下に加熱又は冷却し其の間に起る兩者の溫度差を逐次測定して試料の相又は成分の變化により生ずる著しい溫度差を参照檢流計の偏れの目盛で表わし其の變化の起る溫度を測定して熱變化の本性を明かにしたり或は試料の何ものであるかを推斷したりするものである。

で600°C附近から脱硫による吸熱反応が開始され、800°Cで終る事を示している。以上三つの顕著な反応のうち注目すべきは發熱反応の存在であつて之は明礬石に就ても同様の事が確認されている。<sup>8)</sup> 恐らく脱水直後に起る化學反應の結果、内部エネルギーのより小さな新しい物質に轉化するものと想像されるがこの點に關しては後記のX線的研究の結果と相まつて總括的に考察したい。尙鐵明礬石の熱分解機構を檢討するための參考資料とするために別に硫酸カリ及硫酸第二鐵に就て(何故にこの兩者を選んだかに就ては第VI章を参照されたい)鐵明礬石と同一條件の下に示差熱分析を行つて見た。その結果は夫々第1圖(2)及(3)に示す通りである。即ち硫酸カリに於ては100°C附近の吸濕水放出による吸熱反應と600°Cに於ける斜方晶系から六方晶系への轉移による吸熱反應以外には何等の反應をみとめず800°C以下の温度では硫酸カリの熱分解は全く起らない。又硫酸第二鐵では250°C附近までに結晶水を放出し、更に640°C~

830°Cの間に於て脱硫に相當する吸熱反應を示す。この熱分解に關しては鐵明礬石のそれと近似していることであるが、之に關する詳細な檢討は後章にゆづる事にする。

#### IV 加熱減量

加熱減量の測定には大島、福田式熱天秤を使用し毎回0.3gの試料をとり、その加熱方法として各温度に於て2分間重量に變化のなくなるのをたしかめてから20°C宛に次々の温度に上げると言う方法を用いた。温度の測定には白金-白金ロジウム熱電對を使用した。測定の結果は第2圖(1)に示す通りで、360°Cと400°Cの間で脱水し550°Cで12.50%の減量となり、更に600°C附近で脱硫が始まり、700°Cで最もはげしく、800°Cで一時的に衰えるが再び盛となり、その結果850°Cでは原量の36.00%を失ひ殆ど恒量になる。

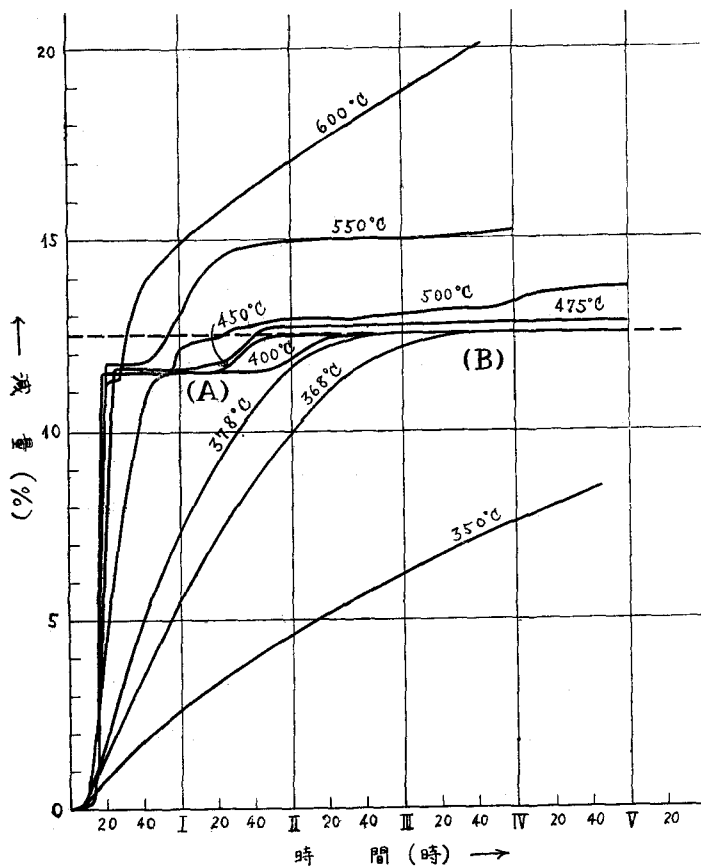


8) 淺田彌平 (1940), 理研彙報, 19, 991.

V 恒溫減量曲線

前記加熱減量及示差熱分析の實驗から鐵明ばん石の熱分解にはまづ第一段として脱水現象が起り、次いで脱硫現象が起るものと考えられるが脱水と脱硫の相互關係即ち前者の完了後、後者が始まるのか、双方に他の一部が含まれてくるのか等に就ては今迄の實驗結果のみでは明にされていない。然しこの問題は鐵明ばん石が焙燒せられた場合成分の溶出率ときわめて密接な關係をもつてい

第 3 圖



るのでこの解決は重要な意味をもっている。そのために筆者等は熱天秤を用いて試料を 350°C, 357°C, 367°C, 378°C, 400°C, 450°C, 475°C, 500°C, 550°C, 600°C の各温度に於て夫々一定に保ち、時間の経過による重量の變化を求め且その焙燒物の化學分析を行つて SO<sub>2</sub> 成分を定量した。この結果から得られた恒溫減量變化は第3圖に示す。これによれば減量が 12.50% の状態 (B) 及 11% ~ 12% の状態 (A) との二つの状態で或平衡が存在する事が認められる。400°C よりも低い温度に於ては状態 (B)

に漸次接近する方向に進み、その間に (A) の平衡状態は認められないが 400°C 及 450°C の場合には (A) を経た後、(B) に達し、4~5 時間後といえども變化しない。475°C 及 500°C に於ては (A) を経た後、(B) に接近した状態をとりつゝ次第に減量を示し、又 550°C 以上に於ては (A) を経た後、みかけ上 (B) を全く示さず減量を續ける。\*

而して全體を通じ (A) の状態は保持温度の高い程その維持される時間が短縮されることが判る。更に (B) なる状態が數回の測定に於て常に 12.50% ~ 12.57% という實驗誤差の範囲内での一定減量を示すのに對して (A) なる状態は約 0.5% の範囲内にわたつて變化する減量値を示し又 (A) から (B) へ移行する時間が同一温度に於ける實驗に於ても多少の異同がある。

扱て之ら (A), (B) なる二つの平衡状態は何を意味するものであらうか。先づ先に行つた加熱減量曲線第2圖(1)をみると、その曲線に於て 400°C ~ 600°C にみられる平坦部の平均値が丁度 12.50% であり、恒溫減量曲線に於ける (B) の平衡状態の減量に完全に一致している。そこで此の平衡状態に於て脱硫が起つているか、どうかを確かめるために 450°C に 4 時間保持したもの即ち所謂 (B) の状態にあるものと、500°C に 4 時間保持し (B) 状態よりはいくらか大きな減量値を有するものとの兩者に就き夫々残留してある SO<sub>2</sub> の定量を行つて見た。この際一度焙燒した試料を焙燒後長時間放置すると、たとえ少量たりとも水分を吸収する怖れがありそれを避けるために焙燒試料は焙燒直後それを收容してある白金容器と共に鹽酸を入れたビーカー中に投入して試料のみ溶解させるようにした。

其の結果は次表に示す如くである。

\*脱水速度が極めて遅いために温度が高くなる程試料の一部が脱水の完了せぬ中に既に脱水の完了した部分が温度の上昇と共に熱分解を起し漸次脱硫するものとも思はれる。

焙焼温度	保持時間	減量(%)	残留 SO <sub>3</sub> (%)
450°C	4 時間	12.57	32.20
500°C	4 時間	13.17	31.63

試料の完全分析の結果によると SO<sub>3</sub> の値は 32.00% であるが化学分析に用いた試料と恒温減量の測定に用いたものとは同じ一つの塊の試料から採つたものではあるが試料の調製は數回にわたつて行つたために同一塊についても部分によりいくらか化学成分の差異を生じ易い。この様な土狀礦物にあつては SO<sub>3</sub> の成分量に 0.2% 程度の差異が生ずるのはあり得ることと思われる。そこで 450°C に 4 時間焙焼した場合に得られる (B) なるきわめて安定した状態では全く脱硫が起つていないものと考えて良い それに対して 500°C に於ては残留 SO<sub>3</sub> の量は 450°C の場合より

$$32.20\% - 31.63\% = 0.57\%$$

だけ減少している。一方減量の方をみると

$$13.17\% - 12.57\% = 0.60\%$$

だけ増加していて残留 SO<sub>3</sub> の減少量と減量の増加量は實驗誤差の範囲内で完全に一致し 50°C の温度の増加のために 0.60% の SO<sub>3</sub> が分解し去つたことを示している。

以上減量 12.50% 附近に恒温減量變化のきわめて安定な状態 (B) の存在すること、その時の減量値 12.50% は加熱減量曲線の脱水直後、脱硫開始前の減量値に相當すること、安定状態 (B) に於ては脱硫が全く起つていないこと、この安定状態 (B) を破つて減量が増加する時はその減量値に相當するだけの脱硫が起ること等の事實から総合的に判斷してこの (B) なる安定状態は脱水が完了して、まさに脱硫の起らんとしている状態であると考えられる。従つてこの結果からこの試料の含有水分量は 12.50% と考えて良い。一方 (A) なる不安定な平衡状態は其の何ものたるかを推定する資料に乏しく、且つ 378°C 368°C 及び 350°C の實驗に於て (A) の平衡状態が見られないことは疑問とする所であるが (B) なる状態が脱水完了の状態である以上 (A) は未だ脱水進行中の一平衡状態を示すものである。従つて鐵明礬石の脱水にはその進行過程に中間的の安定系を経て行はれるものであり又完全な脱水状態 (B) を實現する温度限界は 450°C であると考へられる。

#### VI 焙焼物から K<sub>2</sub>O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> 溶出及水溶液の水素イオン濃度測定

(1) 試料の焙焼 前記熱分析、熱天秤の結果を考慮して同一試料から大體 0.2 g づつを 14 個の磁製ポットに

秤取して管狀電氣爐中に 100°C, 200°C, 300°C, 350°C 以下 835°C に至る迄順次 50°C の温度差の下で各試料を 30 分間加熱した。直ちに乾燥器に入れ 40 分間放冷し、後これを秤量して各温度に於ける灼熱減量を求めた。其の結果は第 1 表及第 2 圖 (2) に示す通りである。これによつて試料の減量を検討すると 350°C に於て減量は著しく増加し 400°C ~ 500°C に於ては略平衡状態であるが 500°C ~ 600°C では減量は稍々増加し、600°C ~ 750°C では再び急激な増加がみられる。750°C ~ 800°C に於ては再び平衡状態となる。この場合に得られた灼熱減量曲線は第 2 圖 (1) に示す所の前述の熱天秤から求めた減量曲線に略一致するもので各温度に於ける減量の性質も兩者同一の意味をもつものと解され、温度上昇による脱水、脱硫の過程を示すものである。

(2) 焙焼物を水で浸漬した場合の溶出成分 以上 14 個の焙焼試料とこれに原試料を加えた總計 15 個の試料の各々から正確に 0.5 g を採つて容量 300 c.c. のビーカーに移し、之に夫々冷水 (13°C) 150 c.c. をビベットにて注ぎ、よく攪拌して 24 時間經過後濾過し、濾液中に溶出せる K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> 分に就て定量した。分析の方法は原試量の分析法と同様である。分析結果は第一表と第二圖に示す通りである。

(a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分の溶出 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分は温度 350°C に於て Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 全量の 1.20% を溶出し、これから 400°C, 450°C と温度の上昇に伴つて溶出量を増加し、500°C に於て最大値となり全 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 29.11% を溶出す。これから温度の上昇により再び減少し、特に温度 650°C に於ては急激に減少し、温度 750°C 以上では殆ど溶出せない。

(b) SO<sub>3</sub> 分の溶出 SO<sub>3</sub> 分の溶出も Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分の溶出と全く同一の経過を示す。即ち温度 350°C に於て溶出し始め、500°C ~ 550°C に於て最大値を表し、次で漸次減少を辿る。只 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 750°C 以後に於ては殆んど溶解せないのであるが SO<sub>3</sub> 分は之と違つて 750°C ~ 835°C に於ても SO<sub>3</sub> 全量の 23.34% の略一定の溶出率を示し全然不溶解になることはない。

(c) K<sub>2</sub>O 分の溶出 K<sub>2</sub>O 分の溶出率は前二者とは多少趣を異にしている。温度 350°C で溶出し始め、400°C に於て急激に其の量を増し、以後温度上昇と共に漸次増加しているのであるが或一定値に到着かんとする傾向を示す。然し温度 750°C に於て最大溶出率 99.96% を示して、それより高い温度では僅かに漸減している。

(3) 水素イオン濃度の測定 鐵分、硫酸分及びカリ分の溶出關係を検討するため前述 15 個の原試料及焙焼試料の浸漬液に就て水素イオン濃度の測定を行つた。則ち

第 1 表  
成分溶出率及 P.H. の測定値

No.	°C	Ig. loss (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P.H.
0	大氣溫度	—	0.10	0.20	0.10	4.27
1	100	0.05	0.02	0.12	0.09	2.80
2	200	0.18	0.14	0.20	0.15	2.93
3	300	1.23	0.06	0.06	0.18	1.89
4	350	4.95	0.55	3.02	1.37	1.46
5	400	11.70	5.56	14.70	5.93	1.35
6	450	12.16	11.59	24.62	7.28	1.15
7	500	12.71	13.36	26.79	7.76	1.06
8	550	14.25	12.88	26.63	7.95	1.04
9	600	17.17	11.30	25.92	8.01	1.26
10	650	26.05	2.07	13.47	8.39	1.76
11	700	32.96	0.98	9.76	8.41	2.01
12	750	36.24	0.01	7.44	8.49	4.53
13	800	36.27	0.01	7.41	8.44	4.32
14	835	36.64	0.06	7.47	8.42	4.24

各試料から夫々 0.3g を正確に秤量して 150 c.c. ビーカーに移し之れに冷水 (13°C) 100 c.c. をビベットにて注加し分析試料液を得たのと同様の注意を以てよく攪拌粉碎して 24 時間放置した後濾過し濾液を測定に供した。測定にはリーズノースラップ製の電位差計、一規定標準甘汞電極及水素瓦斯電極を用ひ電位差法で PH を求めた。測定値は第一表及び第 2 圖に示す通りである。之れによる PH 値の變化は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分及び SO<sub>3</sub> 分の溶出率變化に關係しそれらの増加に伴つて漸減す。溫度 550°C 試料の浸漬液に於て最小値 1.04 となる。更にこれより高溫度試料に於て Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分及び SO<sub>3</sub> 分の溶出率が減少すればこれに應じて PH 値は増加し 750°C 試料浸漬液は急に大きな値になる。それより高溫度試料に就ては稍々減少する傾向を示す様であるが略一定値と見られ得る。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分、及び SO<sub>3</sub> 分の最大溶出率を示す所は PH 値の最小値に、又それらの略一定の溶出率に到達した所で PH 値も略一定の値になることは大體に於て言ひ得ることである。

(4) 溶出量と焙燒溫度との關係 C. Doelter<sup>9)</sup> は鐵明ばん石は水に難溶解でこれを 105°C 以上に加熱することによつて始めて脱水し分解す。此の際 plumbo-Jarosit では凡ての SO<sub>3</sub> 分は分解逸散するが Natro-Jarosit 及 Kali-Jarosit では一分子に相當する SO<sub>3</sub> 分はカリ又はナトリウムと結合したまゝ殘存し、從つて水で浸漬することによつてカリ或はナトリウムを抽出する事が出來ると記載している。

扱て本實驗に供した鐵明ばん石は其の成分化學式 K<sub>2</sub>•[Fe(OH)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>•[SO<sub>4</sub>]<sub>4</sub> に略一致し 4 分子の SO<sub>3</sub> 分と 6 分子の構造水をもつている。此の SO<sub>3</sub> 分と水分とが加熱する事によつて如何なる舉動を示すかは既に行つた示差熱分析、灼熱減量及び恒溫減量實驗結果から推定し得る。今灼熱減量から考へると 360°C と 400°C の間で急激に脱水して 550°C で 12.50% の減量となり更に 600°C 附近で始まつた脱硫が 700°C 附近で最も激しく、その結果 850°C では原量の 36.00% を失ひ殆ど恒量となる。然しこの關係は 15 個の各試料の各溫度に於ける灼熱減量を求め溫度と灼熱減量との關係を示す灼熱減量曲線に就て考へた場合とは曲線の平坦部に相當する減量に於ては略一致するが溫度に於て多少のずれがある。即ち後者の場合では 300°C と 400°C の間で急激な脱水が起り 450°C~500°C で原量の 12.50% を失ひ更に 550°C と 750°C の間に急激な脱硫が起つて 800°C で原量の 36.27% を失ふことになり脱水限界溫度 450°C 以上に於ける差異が著しい。これに就ては前者は一試料に就ての略連續的測定であり、後者の場合では一定溫度に 30 分間放置した測定であるといふ條件差を考えれば此の程度の溫度のずれは當然後期せられることである。前に測定した溶出量は灼熱減量曲線の據る 15 個の試料に就てであるから茲に溶出量と焙燒溫度を考察する場合は灼熱減量曲線に依據することとする。

之に從つて先づ鐵明ばん石の熱分解反應の過程を大略次の如く [I] [II] 及 [III] の三階程に分け其の反應生成物を水で浸出した場合の溶出成分を考へて見よう。

	[I]	脱 水 -6H <sub>2</sub> O	[II]	脱 硫 -3SO <sub>3</sub>	[III]
成 分	K <sub>2</sub> •[Fe(OH) <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> •[SO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub>	→	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	→	3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
溫度範圍	350°C 以下		450°C~600°C		750°C 以上

[I]: 分解が全然行はれず、從つて各成分は殆ど溶出し

9) C. Doelter, C., 前出

て来ない。

〔II〕：大略6分子の脱水によつて各々一分子に相當する  $Fe_2(SO_4)_3$  及  $K_2SO_4$  が生成され従つて  $Fe_2O_3$  分は全量の三分の一、 $K_2O$  分及び  $SO_3$  分は全量溶出して来る。

〔III〕： $Fe_2(SO_4)_3$  は分解して  $Fe_2O_3$  となり、従つて  $Fe_2O_3$  分は溶出せないけれども  $K_2SO_4$  は尙安定に残存するが故に  $K_2O$  分は全量、 $SO_3$  分は全量の四分の一溶出して来る。

ここに於て先づ問題となるのは〔II〕及〔III〕に於ける各成分  $Fe$ 、 $K$ 、 $SO_4$  が單なる化合物  $Fe_2(SO_4)_3$  及び

$K_2SO_4$  の状態で存在するのであるが之に關しては後程又線的實驗結果と照應して検討を加えるとして、茲には一應上記分解物の混合物であると假定して推論を進めることにする。今溶出成分  $K_2O$ 、 $Fe_2O_3$ 、及び  $SO_3$  に就て實際分析で得られた値及上記の假定の下に計算で求めた値を記すると次の通りである。

以上の様な反應過程を考える時は〔II〕及〔III〕の過程に於て溶解し來つた  $SO_3$  分は溶液物質  $K_2SO_4$  或は  $Fe_2(SO_4)_3$  に歸着し、従つて溶解し來つた  $K_2O$  分と  $Fe_2O_3$  分とに對應することになる筈であつて計算結果は近似的に分析値と良く一致している。(第2表參照)

第 2 表

成分 區分	温度	溶出 $K_2O$ (a) (%)	$K_2O$ 計算値 (b)* (%)	溶出 $K_2O$ に 結合すべき $SO_3$ の計算 値 (c) (%)	溶出 $Fe_2O_3$ (d) (%)	$Fe_2O_3$ 計算 値 (e)* (%)	溶出 $Fe_2O_3$ に結合すべ き $SO_3$ の計 算値 (f) (%)	$SO_3$ 分計算 値の和 (g) (c)+(f) (%)	溶出 $SO_3$ 分 の分析値 (h) (%)	$SO_3$ 計算値 (i)* (%)
〔II〕	400°C	5.93	8.51	5.04	5.56	15.30	8.36	13.40	14.70	32.00
	450	7.28	〃	6.19	11.59	〃	17.43	23.62	24.62	〃
	500	7.76	〃	6.59	13.36	〃	20.1	26.69	26.79	〃
	550	7.95	〃	6.75	12.88	〃	19.37	26.32	26.63	〃
	600	8.01	〃	6.81	11.30	〃	16.99	23.80	25.92	〃
〔III〕	750	8.49	〃	7.22	0.01	0	0.015	7.24	7.44	8.00
	800	8.44	〃	7.17	0.01	0	0.015	7.19	7.41	8.00

〔備考〕 \*印は原試料を焙焼した場合〔II〕及〔III〕に於て  $Fe_2O_3$  分及  $K_2O$  分はそれぞれ  $Fe_2(SO_4)_3$  或は  $K_2SO_4$  となりそれが全部溶解し來るものとして計算した値である。

故に茲に一應  $K_2O$  は  $K_2SO_4$ 、 $Fe_2O_3$  分は  $Fe_2(SO_4)_3$  の如き化合物として夫々溶解して來たものであると考えて差支えないと思はれる。 $Fe_2(SO_4)_3$  が溶解すれば加水分解の結果水素イオン濃度を増し従つて  $Fe_2O_3$  分が多くなれば PH は減少する筈であつて前掲の PH の變化も肯定し得ることである。

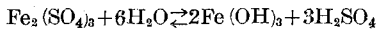
然し以上の如き機構で焙焼物が  $K_2SO_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$  或は  $Fe_2O_3$  の混合物であるとすれば溶出し來るべき  $K_2O$ 、 $Fe_2O_3$  及  $SO_3$  の計算値は〔II〕に於て  $K_2O=8.51\%$ 、 $Fe_2O_3=15.30\%$ 、 $SO_3=32\%$  に一致すべき筈である。所が〔III〕に於ては計算値と實驗値とが略一致するが〔II〕に於ては一般に實驗値は計算値よりも小さな値を示している。ここでこの問題を解決するために次の様に考へて見る。即ち「鐵明礬石は含有する水分を全部放出した時に完全に各成分は可溶性になるものである」と。斯く考えると〔II〕に於ける事實を解釋するには全試料に就て脱水が完了しない中に已に  $Fe_2(SO_4)_3$  の分解反應が行つていると考えなければならぬ。然る時は脱水が充分でないため各成分溶出率は計算値よりも小さく、脱水が完成に

近づくとつて溶出率は増加して行く。所が一方これと平行して  $Fe_2(SO_4)_3$  の分解による脱硫が起りつゝあるため  $Fe_2O_3$  分、 $SO_3$  分は最大の計算値に達しないうちに餘儀なくその溶出率を低下せしめられる。又  $K_2O$  分は脱水と共に次第にその溶出率を増加してゆき遂に750°Cに於て最大溶出率を示すことになり一應實驗結果の定性的な解釋が出来る。尙  $K_2O$  分が750°Cをその頂點としてその溶出率を低下して行くのは恐らく  $K_2SO_4$  の一部が蒸發するためではないかと考えられる。

扱て上記の考へに従えば各成分の溶出率は脱水と共に著しく増大し、理想的に脱硫が未だ起つていない完全脱水の状態では  $K_2O$  分、 $Fe_2O_3$  分、 $SO_3$  分の三者ともに最大溶出率を示すべき筈であるから、若しこの推定が正しければ前章の恒温減量實驗の試料中脱水限界温度450°Cに4時間保持したものは三成分の溶出率が共に最大値(計算値)に達すべきである。この意味に於て同試料を150 c.c.の水溶液に容器(白金皿)と共に投入して24時間放置した後、可溶成分の定量分析を行つた所次の如き結果を得た。

	實 測 値 (%)	計 算 値 (%)
K <sub>2</sub> O	8.04	8.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.53	15.30
SO <sub>3</sub>	25.67	32.00

この結果をみると K<sub>2</sub>O 分に就ては比較的計算値に近く大體豫想に近いが Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分, SO<sub>3</sub> 分は何れも計算値より小さく特に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分に於て甚しい。従つてこの問題は上に豫想した様に單純に取扱ひ得ないように思はれる。この理由の一つとして次のようなことも考えられる。即ち硫酸第二鐵は水で處理する時に次の如く加水分解を行うことは前に測定した PH 値の變化から考えられる。



ここで Fe(OH)<sub>3</sub> は溶解積 (1.1 × 10<sup>-36</sup>) が著しく小で非常に難溶性である。従つて各温度に於ける Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分溶出率が計算値よりも常に小さいと言ふ事實は一つには Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の加水分解によつて Fe(OH)<sub>3</sub> の沈積に原因すると考えて良い。然し Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶出量の少いことは單に Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の加水分解のみがその原因でないことは明かであつて若し然るとすれば Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分は少くとも SO<sub>3</sub> 分溶出量は計算値に一致すべきである。

さて吾々が先に各種成分の溶出率を説明するために鐵明ばん石の熱分解反應を [I], [II] 及び [III] の三階程を考え [II] は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の三種の鹽の混合物であり, [III] は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の二種の鹽の混合物であるとする假定は前述の脫水が完了し脱硫の未だ起つていない試料に就て實驗した結果によつて其の立場を失つてしまつた。次章に述べる X 線廻折寫眞の結果からも [II] 及 [III] に於ける焙燒生成物の構造は上述の如き單純ないくつかの鹽の混合物と考えることは適當ではない。しかしながら少くとも之らの焙燒生成物を水に處理した時の擧動のみに關しては上の推論の如く之等の生成物がいくつかの鹽の混合物から成ると考えて差支えないものと思はれる。

### VII X 線廻折寫眞

上記の推論を確めるために、前記 [I], [II], [III] の各階程を代表するものとして夫々 No. 0 (原試料), No. 7 (500°C), No. 12 (750°C) の各焙燒試料をえらび各々 X 線粉末寫眞を撮影して解析を行つた。其の結果は第 3 表に示す。各試料は夫々同一條件即ち CuKα CuKβ を用い、80 kV, 5 mA で r=28.84m/m の圓筒カメラを使用して撮影した。露出時間は何れも 5 時間であつた。

鐵明ばん石は鐵分の含有量が非常に大きいので對陰極として銅を用いるのは不適當なのであるが裝置の都合上止むを得なかつた。そのため露出過度となり廻折線の検出を困難ならしめた。特に No. 7 (500°C), No. 12 (750°C) では高角の反射が全然みられなかつたのは残念である。

解析の結果に就ての検討は未だ不充分なのであるが現在までに判つている點を一應記載し、詳細は後日に譲ることとする。

**No. 0 (原試料)** 検出された廻折線は 21 本で原子面間隔及びその強度は第 3 表に示す通りである。S. B. Hendricks<sup>10)</sup> によれば鐵明ばん石は六方晶系に屬し

$$a=7.20 \text{ \AA}, c=17.01 \text{ \AA} \text{ である。}$$

この a, c の値及彼の記載している原子面の指數 h, k, l の値を夫々六方晶系の面間隔を求める公式

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

に代入して之から求めた d の値と No. 0 (原試料) の d の値 (實測値) とをその強度を考慮しつつ比較してみる時一致する筈である。No. 0 (原試料) の (hkl) 欄に記載せる面指數は上のようにして求めた計算値と實驗値とが誤差の範囲内で一致したものである。第 3 表に於て面指數を併記してないものも、何れかの原子面からの反射による廻折線には違いないがその原子面の指數の決定は今後の検討に俟ちたい。

かくして求めた面指數と實驗的に求めたの値から逆にして上記の公式を用いて d, a, c の値を求めると a=7.32 Å, c=17.01 Å となり Hendricks の與えた格子常數の値と略一致する。

第 3 表

X 線廻折の數値		d=面間隔 (Å)		I=相對強度		
No. 0 (原試料)		No. 7 (500°C に 30分間保持)		No. 12 (750°C に 30分間保持)		
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	
3.681	w	(12.0)	3.285	w	2.970	w
3.403	s		2.957	vs	2.667	◎ vs
3.083	vs	(22.2)	2.607	w	2.490	◎ ms
2.838	w	(00.6)	2.455	w	2.187	s
2.542	s		2.209	w	1.992	w
2.289	s		2.114	w	1.847	◎ ms
2.201	w		1.933	s	1.681	◎ ms
1.981	ms	(33.3)	1.792	s	1.592	s
1.823	ms	(24.0)	1.629	w	1.488	◎ s

10) Hendricks S.B. (1937), Amer. Min. **22**, 773.



1.719 w	
1.613 w	
1.520 w	(44.4)
1.490 w	
1.426 w	(00.12)
1.352 w	
1.298 w	
1.254 w	
1.217 w	(36.0)
1.180 w	
1.149 w	
1.126 w	(00.15)

1.450 © ms  
 ©印は酸化鐵の  
 廻析線に良く一  
 致するもの。

**No. 7 (500°C に 30分焙焼)** 9本の廻析線が検出された。この試料は前章に述べた推論に従えば、 $K_2SO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_2O_3$  が共存している筈である。そこで先づそれ等の混合物と考えて夫々の特性線の d の値と求めた d の値とを比較してみたが  $K_2SO_4$ ,  $Fe(SO_4)_3$ ,  $Fe_2O_3$  の夫々の廻析線は検出されなかつた。又 No. 0 (原試料), No. 12 (750°C) と比較するに、No. 12 (750°C) とは全く共通性は認められないが No. 0 (原試料) とは廻析線の強度の關係が類似し、而も夫々 d の値が少し宛小さくなっている事實から次の二通りの解譯が可能のようである。即ち (1) No. 7 (500°C) に於ては No. 0 (原試料) の結晶格子が脱水に伴つて收縮したものである。(2) No. 7 (500°C) は  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Fe_2O_3$  等の混合物ではなく、之等が何か複雑な結合をもつた別な鹽を構成している。

この何れが妥當であるかは今の所何とも結論を下し難い。

**No. 12 (750°C に 30分焙焼)** 検出されし廻析線は 10本である。No. 0 (原試料) 及 No. 7 (500°C) と比較するに全く共通點がない。この試料では  $FeO_3$  と  $K_2SO_4$  が混在していると豫想されたのであるが、 $K_2SO_4$  の廻析線は見出されなかつた。然し  $Fe_2O_3$  の廻析線には良く一致するものもある。

之等の結果と前章の溶出試験の結果を綜合して No. 12 (750°C) に於ては  $K_2SO_4$  は單獨に存在しているものではなく  $Fe_2O_3$  の一部と結合して新しい物質を構成しているのではないかと考えられる。

以上 X線廻析寫眞の結果から [II] 及 [III] の階程に於ける  $K_2SO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_2O_3$  等の存在状態に就て考慮すべき據處だけが明かにされたわけである。

### VIII 結 語

さて以上の如く鐵明礬石の熱的舉動、特に各種成分の溶出機構の解明のために種々の實驗を行つてみたが尙未解決の部分が多い。之らについては更に今後の詳細な検討にまたねばならぬ。

終りに鐵明礬石試料を惠與下さつた地質調査所齊藤正次技官及 X線廻析寫眞の撮影をお願いした京都大學物理學教室中川正之特別研究生に對し夫々深甚の謝意を表す。

尙本研究に要した費用の一部は文部省科學研究費から支辨したことを附記する。(1949年10月5日)

## デッカン玄武岩の地質時代

高橋英太郎

### 文 献

デッカン台地に廣く分布する玄武岩 (Deccan Traps) の地質時代に就いては約 1000年前から論議が付きなかつた。最初は之に挾まる Intertrappean より植物化石が産し第三紀初頭のものとしてせられていたが其後他の理由から白堊紀のものだとせられた。最近 20 年間はインド地質調査所の公的出版物である WADIA 博士の論著<sup>(1)</sup>に白堊紀とするしてあるので本邦での各種文献に之がそのまま引用されている。

ところが SAHNI 教授によつて Intertrappean の下部から多數 (42種) の被子植物、特にヤシ (18種の *Palmoxylon* と少くとも 5 の果實と 2~3 の葉) 化石が発見記載されて地質時代を始新世であると決定せられた。<sup>(2)</sup> 其後同教授はこの仕事を續行し最近の論文ではヤシ化石の研究からいよいよ確實に始新世であると決定している。<sup>(3)</sup>

- (1) D. N. WADIA: Geology of India. 1926.
- (2) B. SAHNI: Materials for a monograph of the Indian Petrified Palms. (Proc. Acad. Sci. U. P. Vol. 1, p. 140, Dec. 1931)  
B. SAHNI: The Deccan Traps; Are they Cretaceous or Tertiary? (Current Science India, Vol. III, No. 4. p. 134. 1934)
- (3) B. SAHNI: A Silicified Cocos-like Palm stem, *Palmoxylon (Cocos) sundaram*, from the Deccan Intertrappean Beds. M. O. P. Iyenar Comm. Volume; Journ. Ind. Bot. Soc. p. 361. 1946  
B. SAHNI: Palaeontology and the Measurement of Geological Time. (Current Science India, Vol. XVI. p. 203. July. 1947) (終戦後受領)  
(山口大學文理學部 地學教室)