

【 80 】

氏名	田口靖郎 たぐちやすろう
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第143号
学位授与の日付	昭和41年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	<b>On Osarizawaite, a New Mineral of the Alunite Group, from the Osarizawa Mine, Japan</b> (尾去沢鉱山産明礬石族新鉱物尾去沢石について)
論文調査委員	(主査) 教授 松下進 教授 吉沢甫 教授 初田甚一郎

論文内容の要旨

秋田県にある日本有数の銅山尾去沢鉱山にある正徳鍾群および卯酉鍾群の Pb-Zn-Cu 鉱脈の浅部に大規模な酸化帯があり、それが近年開発されたが、Pb と Cu の種々の二次鉱物が含まれていることがわかった。おもな鉱物は硫酸鉛鉱と褐鉄鉱であるが、それらに伴って帯緑黄色で粉末状または土状の無名の鉱物が見つかった。申請者はこの鉱物について研究して、その化学成分はじめ諸性質を明らかにし、新鉱物であることを確認して、それに尾去沢石 (Osarizawaite) という名称を与えた。この研究をまとめたのが主論文である。

尾去沢鉱山は秋田県の東南部にあり、その鉱床は第三紀中新世の緑色凝灰岩・珪質頁岩と其中へ侵入した輝石安山岩、斜長流紋岩とを切る約 400 本の鉱脈からなる。卯酉鍾群および正徳鍾群と呼ばれている鉱脈群は尾去沢鉱床の東北部にある東西方向のもので、その多くのものは尾去沢鉱床の中のほかの鉱床と似た単純な黄銅鉱・黄鉄鉱脈であるが、尾去沢石が出る正徳 6b 鍾または卯酉 2 鍾は大きな酸化帯で特徴づけられ、下方へ方鉛鉱・閃亜鉛鉱帯を経て黄銅鉱・黄鉄鉱帯へ移化する。酸化帯はおもに硫酸鉛鉱と褐鉄鉱からなるが、藍銅鉱・輝銅鉱ほか 6 種の二次鉱物もそれらに伴う。

正徳鍾からこの研究のために採集した尾去沢石の結晶は小さくて、拡大鏡を使っても、結晶形はわからなかった。顕微鏡下では、この鉱物は、主としてカオリナイトからなり、石英・褐鉄鉱などを伴う多孔質の母岩の表面に産する場合がある。また、尾去沢石は硫酸鉛鉱のまわりが脈石英の空隙を充した硫酸鉛鉱の亀裂に沿って出ることもある。尾去沢石の結晶の多くは密な塊をなすので、顕微鏡下でも単結晶を見分けることは不可能であるが、分散した粒子のあるものは明瞭な六方晶系の形を示し、その端に錐面を持っていることがある。

研究試料は、全部 200メッシュの篩を通るように粉碎し、+270メッシュ大の尾去沢石を Super-panner や Frantz isodynamic 磁力分離器で不純物を取り除く。

物理性：尾去沢石は帯緑黄色の土状の物質であり、指でつまんで容易に碎けるほど柔らかい。比重は 3.89

~4.02 と測定した。化学成分と単位格子の大きさから計算した比重は 4.20 である。薄片では尾去沢石は帯緑黄色または帯黄緑色である。微粒であるので平均屈折率以外の光学性は測定できなかった。浸液法で測った平均屈折率は白色光で 1.735~1.757, 複屈折はかなり強い。

化学性：水に不溶, 硝酸に反応しない。沸騰した濃塩酸または濃硫酸で分解して塩化鉛または硫酸鉛が

	wt%
PbO	32.72
CuO	11.27
ZnO	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.35
SO <sub>3</sub>	22.92
SiO <sub>2</sub>	2.18
CO <sub>2</sub>	0.45
H <sub>2</sub> O(+)	8.50
H <sub>2</sub> O(-)	4.05
	99.09

沈澱する。化学分析の結果は次の通り。SiO<sub>2</sub> は少量含まれている石英によるもの。CO<sub>2</sub> があるが, 顕微鏡下では炭酸鉛鉱物は認められなかった。定性分光分析では, Mn, Ag の微量が検出された。

化学式は Pb(Cu 0.98 Zn 0.02)(Al 0.81 Fe 0.19)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> で, これは, Beaverite の PbCu(Fe 0.75 Al 0.25)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> に似ている。

X線粉末回折で得た単位格子の大きさは次の通り。  
hexagonal cell: a<sub>0</sub> = 7.05Å, c<sub>0</sub> = 17.23Å, c<sub>0</sub>/a<sub>0</sub> = 2.44, Z = 3,  
rhombohedral cell: α<sub>rh</sub> = 7.04Å, α = 60°06', Z = 1

#### 熱分析結果

##### (1) 脱水試験

加熱による重量減を測定したところ, 400°, 600°, 850° で明瞭な変化が現われた。

400° のは結晶水の脱水によるもの, 600°, 850° のものは SO<sub>3</sub> の脱出によると考えられる。

示差熱分析では 100°, 480°, 760°, 1000° に Endothermic peak がある。100° のものは吸収水の脱離による。480° のものは結晶水の脱水による。760°, 1000° のものは SO<sub>3</sub> の蒸発による。

#### 尾去沢石と Beaverite との比較

	Osarizawaite		Beaverite	
	重量百分率	分子比	重量百分率	分子比
PbO	35.41%	1.02	32.50	1.00
CuO	12.20	0.99	10.74	0.92
ZnO	0.24	0.92		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.79	0.19	19.13	0.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.36	0.85	4.03	0.27
SO <sub>3</sub>	24.80	2.00	23.60	2.02
H <sub>2</sub> O(+)	9.20	3.30	10.10	3.80
Total	100.00		100.00	

両者を比較するに, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を除いては, 両者の分子比は同じである。Osarizawaite と Beaverite とでは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が逆である。一方, 単位格子の大きさ, 色, 比重, 平均屈折率では両者間にかなりの相違がある。

	Osarizawaite	Beaverite
結晶系	Hexagonal-R. Pyram.?	hexagonal-R.
a <sub>0</sub>	7.05 Å	7.203 Å
c <sub>0</sub>	17.23 Å	16.94 Å
c <sub>0</sub> /a <sub>0</sub>	2.444	2.351
Habit	土状もろい	土状もろい
色	帯緑黄色	カナリア黄色
比重	3.89~4.02, 4.20 (計算値)	4.36, 4.31 (計算値)
光学性	—	一軸性, 負
	n=1.735~1.757	ω. 1.85±0.02
	複屈折強	複屈折強
溶解度	水, HNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> に不溶, HClまたはH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc, boil.) に溶解	水に不溶  HCl (boil.) に溶解

Osarizawaite  $\text{PbCu}(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Beaverite  $\text{PbCu}(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}?$

両者は、ともに明ばん石族の亜族を作る。

特徴は Pb, Cu で、両者の相違は Fe, Al の量にある。

参考論文は4編あり、その1は微量分析法の研究、その2は砂鉄の鉱物学的研究で、その3は反射炉等の炉床にできる堆積物を鉱物学的に解明したもの、その4はボリビア国のカラーガス銅山の鉱石について鉱物学的、鉱床学的に詳細に研究したものである。

### 論文審査の結果の要旨

秋田県にある有名な銅山尾去沢鉱山の一部の Pb-Zn-Cu 鉱脈の地表近くの酸化帯が、近年開発された際に Pb と Cu の二次鉱物が発見されたが、それらに伴って、帯緑黄色粉末状の無名の鉱物が見つかった。主論文は、申請者がこの鉱物について精細にしらべ、それが Pb, Cu, Al の硫酸塩の成分をもち、明礬石族に属する新鉱物であることを明らかにして、それに尾去沢石 (Osarizawaite) という新称を与えた研究の報告である。

尾去沢石が発見された鉱脈は、酸化帯にあるので、硫酸鉛鉱・藍銅鉱・褐鉄鉱などからなるが、下方へ方鉛鉱・閃亜鉛鉱帯を経て黄銅鉱・黄鉄鉱帯へ移行する。

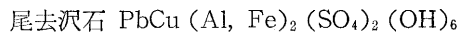
尾去沢石の結晶の多くは緻密な塊をなすので、顕微鏡下でも単結晶を見分けることは不可能であるが、六方晶系の形と錐面が見える場合がある。研究試料は粉碎して、Super-panner や磁力分離器にかけて不純物を取り除いた。

尾去沢石の比重は 3.89~4.02 と測定したが、計算値は 4.20 である。透過光による色は帯緑黄色または帯黄緑色である。平均屈折率は 1.735~1.757, 複屈折はかなり強い。水・硝酸に溶けないが、沸騰した濃塩酸・濃硫酸で分解する。化学分析の結果は次の通り。化学式は

	wt%
PbO	32.72
CuO	11.27
ZnO	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.35
SO <sub>3</sub>	22.92
SiO <sub>2</sub>	2.18
CO <sub>2</sub>	0.45
H <sub>2</sub> O(+)	8.50
H <sub>2</sub> O(-)	4.05
	99.09

Pb (Cu 0.98 Zn 0.02) (Al 0.81 Fe 0.19)<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>6</sub> であって, Beaverite の化学式 PbCu (Fe 0.75 Al 0.25)<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (OH)<sub>6</sub> に似ている。X線粉末回折による単位格子の大きさは, Hexagonal cell  $a_0 = 7.05\text{\AA}$ ,  $c_0 = 17.23\text{\AA}$ ,  $c_0/a_0 = 2.44$ ,  $Z = 3$ , Rhombohedral cell  $a_{rh} = 7.04\text{\AA}$ ,  $\alpha = 60^\circ 06'$ ,  $Z = 1$

申請者は次に、もっとも近い化学成分・結晶構造・物理性をもつ既知の鉱物ビーヴァー石 (Beaverite) との比較を試み、両者の相違を探究している。両者の化学成分は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量比が逆であることを除いては、分子比は同じである。結晶系は同じであるが、単位格子の大きさ、比重、光学性、溶解度には多少の違いがある。両者の化学式は下記のように書ける。



両者は明礬石族に属し、Pb, Cu を特徴とする一亜族をつくるもので、両者の違いは Fe と Al との量が逆である点にあるといえると結論する。そして前者はこれまで世界で知られなかった新鉱物であることを確認し、尾去沢石と命名した。

参考論文 6 編は、微量定量分析法の研究や、砂鉄・炉床にできる堆積物・ボリビアの銅山の鉱石を鉱物学的にとり扱ったものであって、申請者がすぐれた研究能力を有することを示している。

要するに、申請者は未知の鉱物を、種々の方向から、克明丹念に探究して、それが Beaverite に近い明礬石族に含まれる鉱物であって、世界中でこれまで知られなかった新鉱物であることを明らかにしたもので、鉱物学上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として十分に価値があるものと認める。