

鉄鉱物に伴う若干の微量元素

神谷 宏・尾崎敦子・功刀正仁・小林俊光・下方敏蔵*

化学教室
(1971年9月13日受理)

Minor Elements Contained in Iron Ores

Hiroshi KAMIYA, Atsuko OZAKI, Masahito KUNUGI, Toshimitsu
KOBAYASHI and Kozo SHIMOKATADepartment of Chemistry
(Received September 13, 1971)

From a geochemical point of view, the behaviors of minor components in natural solutions containing iron were discussed on the basis of the genesis of hydrous ferric oxides. It was presumed that there was little change in the chemical composition of the sediments after separation and sedimentation of the hydrous ferric oxides from the solution.

Thorium, titanium and aluminum were coprecipitated as hydroxides, and the sulfate and phosphate ions were absorbed by an anion-exchange reaction. Sediments of hydrous ferric oxide are classified into two groups; one includes sediments that originated from an iron-containing sulfuric acid solution and the other includes these from an iron-containing carbonic acid solution.

In the former type, the thorium and titanium concentrations and the Th/Ti ratio in the solution increased as the pH decreased. This meant that a low pH exerted a greater influence on the thorium concentration than on the titanium concentration in the solution. Moreover, it was shown that the anion-exchange reaction of anions with hydrous ferric oxides proceeded at a low pH.

1. 水和酸化鉄(Ⅲ)沈殿と褐鉄鉱

天然に水溶液から水和酸化鉄(Ⅲ)として沈殿が生じている例は多数知られている。現在この種の沈殿を生じている温泉や鉱泉についての詳細な研究もいくつか報告されている¹⁻³⁾。鉄質沈殿物といわれるものにはこのほか硫化物や硫酸塩などもあるが、本報では省略する。沈殿性褐鉄鉱鉱床といわれるものは多くの場合過去において水和酸化鉄(Ⅲ)が沈殿堆積したものであり、わが国の褐鉄鉱鉱床の大部分はこの型に属する。これらは第三紀末期から第四紀の火山活動にもなったものがほとんどであり、特に北海道、東北地方に多い。このように鉱床の生成は一般に新しいので、他の鉱床と異って鉱床の位置は地質構造とほとんど関係がなく、現在の地形に依存して存在しているのが特徴である。これは鉄を含む溶液が地表に湧出し、流下する間に水和酸化鉄(Ⅲ)が沈殿するからである。したがって流下する湧出水がよどむような

凹地とか湧出水の流下する岸などに褐鉄鉱を産することが多い。鉄の起源を考える場合、一般に岩石から選択的に溶出してきたものと考えるのは無理がある。鉱床は火山にもなっており、存在するからマグマから導入されたとの考えもあり、また硫化鉄床から二次的に導入されたとの考えもあるがまだ不明な点が多く、鉄の濃縮、移動過程は明らかでない。

このほか露天化残留鉄床といわれる褐鉄鉱鉱床もある。これは硫化鉄鉱などの鉄床地帯あるいは石灰岩地帯において、上部が風化・酸化帯となって初生鉱物が褐鉄鉱化したものである。残留鉄床といわれるものの中には一度地表水や地下水などに鉄鉱物が溶解し、近くの場所で再び沈殿したものもあるであろう。

いわゆる褐鉄鉱は通称であって、鉱物組成は大部分が結晶度の低い針鉄鉱 $\text{FeOOH}(\gamma)$ である場合が多く、沈殿生成時高温の場合は赤鉄鉱 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\alpha)$ になることがある。また溶液中にケイ酸を多量に含む場合はヒシングライトとして沈殿する例も知られている。褐鉄鉱は針鉄

* (現在) 中部工業大学工業化学科

鉱のほかにも他の鉱物を含んでいるのが普通であり、共存する鉱物の種類やそれらの量は生成条件によって異っている。しかし褐鉄鉱と共存しているものであっても水和酸化鉄(Ⅲ)とともに沈殿生成したものととは限らず、周囲の岩石の変質生成物である場合もある。

2. 水和酸化鉄(Ⅲ)の生成過程

天然における水和酸化鉄(Ⅲ)沈殿の生成過程は2種類に大別される。すなわち硫酸鉄泉から生じたものと炭酸鉄泉から生じたものに分けられる。いずれの場合にしても多くの温泉や鉱泉で認められているように、湧出時の鉄はほとんどが2価鉄である*。よく知られているように2価鉄のままではかなりpHが大きくなければ沈殿を生じない。この溶液から水和酸化鉄(Ⅲ)が沈殿するのは空気との接触による3価鉄への酸化が主な原因である。湧出した溶液に地表水などが加わってpHが大きくなり、沈殿を生成するという事はほとんど期待できない。事実湧出した溶液のpHが急激に大きくなるような環境は特殊な場合を除いて認められていない。また溶液の温度低下も沈殿生成には余り重要な意味をもたない。水和酸化鉄(Ⅱ)または(Ⅲ)の溶解度から求められるように、pHが一定であるとき100°Cから常温への温度低下による鉄の溶解度の減少はだいたい一桁程度のものであり、pHの変化よりはるかに影響が少ない。さらに褐鉄鉱床の生成時における溶液の温度は常温か高くても40~50°Cである場合の方が多いたことが示されている⁴⁾。

炭酸鉄泉の場合でも二酸化炭素の逸脱は沈殿生成について必要な条件ではあるが、ここでも上記の酸化がもっとも重要な因子となっている。

上記のように水和酸化鉄(Ⅲ)あるいは褐鉄鉱は生成条件の差異によって共存する鉱物と共に含有する化学成分の種類や量も非常に異っていると考えられる。溶液から沈殿した水和酸化鉄(Ⅲ)は溶液中に溶存していたいろいろの陽イオンや陰イオンを共沈しているであろう。また残留性褐鉄鉱は風化によって初生鉄鉱物が酸化溶脱を受け、雨水や地下水などによって溶解されるものは除かれ不溶成分は褐鉄鉱とともに残留しているであろう。

褐鉄鉱鉱床についての地質学的研究は比較的多いが⁵⁾、その生成条件を化学的に検討した例は少ない⁴⁾。本報では沈殿性褐鉄鉱の若干の例について含有する成分をしらべ、沈殿を生じた溶液の温度やpHなどのほか、溶存していた塩の濃度などの化学的生成条件を考察しようと試みた。またこのような鉄の供給源の問題とも関連して、赤鉄鉱、磁鉄鉱、黄鉄鉱などの他の鉄鉱物についても同じく化学分析を行なった。

*硫酸酸性泉では3価鉄の多いものも知られている。

3. 鉄鉱物とその分析法

3.1 試料

天然水から沈殿生成した水和酸化鉄(Ⅲ)あるいは褐鉄鉱の試料は次の通りである。秋田鉱山産の褐鉄鉱11試料*、北海道虻田産の褐鉄鉱5試料*、群馬鉱山、諏訪鉱山および朝鮮産の褐鉄鉱各1試料さらに愛知県高師原において植物を交代生成したもので根の仮像をもつ1試料であり、また現在沈殿を生成しつつあるものとして浅間山の地獄谷を含む蛇掘川水系に産する4試料、同じく浅間山南西部濁川水系の1試料および長野県明治湯の温泉から生じている1試料の合計26試料である。

このほか鉄の供給源を考察するために一般的鉄鉱物である赤鉄鉱、磁鉄鉱、黄鉄鉱の21試料とアフリカ産の砂岩**1試料についても分析を行なった。

3.2 試料の分解および分析用溶液の調製

3.2.1 褐鉄鉱および沈殿物の分解

褐鉄鉱と風乾沈殿物はその0.5~2gをとり、濃塩酸5~6mlを加え次に水20~30mlを加えて加熱溶解した。このとき不溶解物があれば除き、ヒシングライトの場合はゾル化するから、そのときは水浴上で蒸発乾固してケイ酸を不溶性としてから再び塩酸を加えて加熱溶解後汙別した。汙紙上のケイ酸には微量元素が残っている可能性があるから、汙紙と共に白金ルツボに移して焼き灰化したのち、濃硫酸数滴とフッ化水素酸2~3mlを加えてケイ酸を除いた。これを水浴上で次に直火で加熱し乾燥後、無水炭酸ナトリウム0.3~0.5gを加えて溶融し、融解物を少量の塩酸に溶かしてから先の汙液と合し、全量を100mlとした。

3.2.2 黄鉄鉱の分解

粉末とした黄鉄鉱の0.5~1gに塩酸と硝酸の1:3混合物10mlを加え最初は常温で反応させ、次に水浴上で加熱して溶解した。イオウが析出したときは汙別して除くかまたは少量の過塩素酸カリウムを加えて加熱してイオウを溶解した。この溶液を蒸発乾固したのち濃塩酸5mlと水100mlを加えて加熱し溶解した。これを沈殿管に移し、アンモニア水を加えて水酸化物をつくり、遠心分離してから沈殿を塩酸に溶かし水を加えて全量を100mlとした。

3.2.3 赤鉄鉱、磁鉄鉱、黄鉄鉱および砂岩の分解

細粉とした試料0.5~1gを約10gの無水炭酸ナトリウムとともに溶融し、融解物を蒸発皿に移してから濃塩酸約20mlを加えて溶解した。これを沈殿管に移してアンモニア水を加え水酸化物沈殿をつくり、遠心分離してか

*これらの試料は東北大学一國教授より分与された。

**この試料は本学宮川助教授より供与された。

ら沈殿を塩酸に溶かし水を加えて全量を 50ml とした。

3.3 鉄の定量

3.3.1 *o*-フェナンスロリンによる比色法⁷⁾

試薬; (1)ヒドロキシルアミン塩酸塩 (2)0.25% *o*-フェナンスロリン溶液 (3)25%クエン酸ナトリウム溶液 (4)鉄標準溶液, モール塩 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 0.7022 g を少量の硫酸に溶かしたのち水で 1 l とした。これは Fe 0.1mg/ml を含む。または, 鉄ミョウバン $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ の 0.8636 g を水に溶かし少量の H_2SO_4 を加えて水で 1 l にしてもよい。

操作; 3.2 で得た試料溶液 1 ml を希釈して 100ml とし, その 10ml をとってヒドロキシルアミン塩酸塩 1 さいを加えて鉄を還元した後, 25%クエン酸ナトリウム 5 ml と 0.25% *o*-フェナンスロリン 2 ml を加え水で全量を 100ml にしてから 20°C 以上に 1 時間放置すると橙赤色に発色するので 508m μ で比色し, 同様にして作った鉄の標準溶液と比較した。

3.3.2 タイロンを指示薬とする EDTA 滴定法

試薬; (1)1/100M EDTA 標準液, EDTA 二・ナトリウム塩 (二水塩) 3.723g を水に溶かして 1 l にした。(2)2%タイロン溶液 (3)0.5%グリシン。(3)30%過酸化水素溶液。(4)塩酸

操作; 試料溶液の 0.5~1ml をとり過酸化水素数滴を加えて酸化後, 水浴上で蒸発乾涸した。これを塩酸 2~3 滴で溶かし 0.5%グリシン 20ml を加え (pH2.5), 次に 2%タイロン溶液 1~2 滴を加えてから 1/100M EDTA で滴定した。変色は青→緑→黄で緑色が完全に消え去った点を終点とした。

$$1/100M \text{ EDTA } 1\text{ml} = 0.5585\text{mg Fe}$$

3.3.3 バリアミンブルー B を指示薬とする EDTA 滴定法⁸⁾

試薬; (1) バリアミンブルー B (塩酸塩) を 100 倍量の塩化ナトリウムとよく混和したものを遮光密栓して保存した。(2) 1M酢酸ナトリウム溶液

操作; 試料溶液 0.5~1ml をとり, 水約 50ml で希釈してから 1M酢酸ナトリウムを pH2.2~2.5 になるまで加えた (pH試験紙 TB)。バリアミンブルー B 希釈粉末少量加えると液は紫色となる。マグネチックスターラーを用いて攪拌しながら 1/100MEDTA を滴下し無色となった点 (鉄濃度が高い場合は黄色) を終点とした。終点近くでは反応が遅いので充分攪拌しながらゆっくり滴定する必要がある。

$$1/100M \text{ EDTA } 1\text{ml} = 0.5585\text{mgFe}$$

3.4 チタンの定量

タイロンによる比色法⁹⁾

試薬; (1) 4%タイロン溶液。(2) アンモニア水およ

び塩酸。(3) pH 4.7 酢酸緩衝溶液, 1M酢酸と 1M酢酸ナトリウムを等容混合し pH 計を用いて水酸化ナトリウムまたは酢酸を加えて pH4.7 に調節したもの。(3) ハイドロサルファイト $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。(4) チタン標準溶液, $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.1062 g に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 4g および硫酸 50ml を加えて水で全量 500ml とした。これは 0.3mgTi/ml である。これを 10%硫酸で希釈して使用した。(5) エーテル, 6N塩酸で飽和した。(6) 1N炭酸ナトリウム標準溶液 (7)メチルオレンジ指示薬

操作; 鉄の多量はこの比色法を妨害するのでまず鉄の除去を行なった。6N塩酸溶液をエーテルと振盪すると鉄イオンは容易にエーテル層に移行する。そこで, 3.2 で得た試料液を 6N塩酸溶液に調節するために, その 0.5~1ml をとり水で希釈してから 1N Na_2CO_3 標準溶液を用いてメチルオレンジの紅色が完全に橙黄色になるまで滴定した。次に試料 10~25ml を分液ロートにとり, その試料が aN であれば試料 10ml に対し, $a(\text{N}) \times 10(\text{ml}) + 12(\text{N}) \times x(\text{ml}) = 6(10+x)$, $x = 10(6-a)/6$ すなわち $10(6-a)/6\text{ml}$ の割合で濃塩酸を加えた。あらかじめ 6N塩酸で飽和した約 2 倍容のエーテルを加えて強くふりまぜてしばらく静置すると鉄の大部分はエーテル層に移行して黄色を呈する。水層がまだ着色している場合はこの操作を 2~3 回繰返した。水層をピーカーにとり水浴上で加温してエーテルを揮散させた。約 10ml になるまで濃縮してから水を加えて全量を 50ml とした。その 25ml をとり 4%タイロン 5ml を加えアンモニア水および塩酸で pH4.7 (pH 試験紙 BCG) に調整するとチタンは黄色となるがこの時微量の鉄が混入していると緑~紫色になる。 Fe^{3+} はタイロンにより pH 1~4 で青色, pH 5~7 で紫色であるので pH 調整の目安になる。これに pH4.7 酢酸緩衝溶液を加えて水で全量 50ml としてからハイドロサルファイト 3 mg を加えてよく振ると液は黄色になる。これを 400m μ でタイロンを加えない残りの溶液をブランクとして比色した。この方法で, 0.1~0.4 $\mu\text{g/ml}$ のチタンが定量できる。

3.5 トリウムの定量

坂上の放射化分析法¹⁰⁾により, 3.2 で得た試料溶液の 10~25ml を用い, 前報¹¹⁾にしたがって定量した。

3.6 マンガンの定量¹²⁾

試薬; (1)濃硫酸, (2)濃硝酸, (3)リン酸, (4)過ヨウ素酸カリウム, (5)マンガン標準溶液, 0.1MKMnO₄ をつくり $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 標準溶液を用いてその力価を定めた。この溶液を 0.1mgMn/ml となるように希釈し, 計算量の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を加えて無色とした溶液を用いた。

操作; 沈殿物試料を新しく 0.5~1g をはかりとり, 塩酸に溶解してから蒸発乾涸しケイ酸を不溶性とした。再

び塩酸に溶かし水で希釈してグラスフィルター (G3) で濾過し、この濾液を定量に用いた。磁鉄鉱などの試料は 3.2 で得た溶液の 10~25ml を用いた。これらの溶液を蒸発皿に入れ、加熱し体積を約 1/3 に濃縮してから濃硫酸 5 ml と濃硝酸 20 ml を加えて水浴上で加熱し、次に直火で硫酸の白煙を生ずるまで加熱する。これに水約 30 ml を加え、不溶解物があれば再びグラスフィルターで濾過した。濾液を蒸発皿にとり水を加えて約 50 ml にしてからリン酸 5 ml を加えて溶液を無色とする。これに過ヨウ素酸カリウムを 0.3~0.5 g 加えて約 10 分間煮沸すると溶液は紅色を示すようになる。冷却後全量を 50 ml とし 1 時間後に 525 m μ で比色した。

3.7 アルミニウムの定量¹³⁾

3.7.1 オキシシンによる比色法

試薬; (1) 1% オキシシンと酢酸の混合溶液、氷酢酸 5 ml にオキシシン 2 g を加え加熱溶解してから水を加えて全容を 200 ml とした溶液、(3) 2 M 酢酸アンモニウム溶液、(4) クロロホルム (5) 無水硫酸ナトリウム、(6) 鉄標準溶液、**3.3.1** (4) の溶液、(7) アルミニウム標準溶液、明バン $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ 1.758 g を水に溶かし、濃塩酸 2 ml を加えてから水で全容を 1 l とした。この溶液は 0.1 mgAl/ml である。

操作; 3.2 で得た試料溶液 1~5 ml をとりエーテルで大部分の鉄を除き、水浴上で加熱してエーテルを揮発させた。これにオキシシン溶液 3 ml を加えたのち 2 M 酢酸アンモニウム溶液を滴下して pH を 4.8~5.4 に調節する (pH 試験紙 BCG が緑色から青色へ変る点)。溶液を分液ロートに移し、容器を洗って全容が 50 ml になるようにする。次にクロロホルム 10 ml を加え、1 分間はげしくふりまぜた。このときクロロホルム層はアルミニウムにより黄色となり、鉄が存在すると黒色となる。静置後あらかじめ無水硫酸ナトリウム 1 g を入れた容器にクロロホルム層を移し、しばらく放置して脱水してから同じように処理したブランクを対照として 390 および 470 m μ における光学密度を測定した。鉄とアルミニウムの標準溶液を用いてそれぞれの検量線を求めるとアルミニウムは 470 m μ の吸収がないので光学密度は 0 となり、390 m μ における検量線だけが得られる。一方鉄は 470 m μ で吸収が極大となるから、この検量線を求め、さらに 390 m μ では前者より傾きの少ない検量線が得られる。そこでまず 470 m μ で測定し鉄の含量を求め、次に 390 m μ で測定してアルミニウムと鉄の含量を知り、その差からアルミニウムの含量を求めた。

3.7.2 バリアミンブルー B および Cu-PAN を指示薬とする EDTA 滴定法⁸⁾

試薬; (1) 1/100 M EDTA 標準溶液 (2) 0.5% Cu-PAN

指示薬、ドータイト Cu-PAN 0.5 g を 50% イソプロピルアルコール 100 ml に溶かし、濾過した溶液、(3) 1 M 酢酸ナトリウム溶液。

操作; 3.2 で得た試料 0.5~1 ml (3.3.3 で鉄の滴定に用いたと同じ量) をとり水約 50 ml を加えてから 1 M 酢酸ナトリウム溶液を加えて pH 3~4 (pH 試験紙 BPB で淡緑色) に調節し指示薬 0.5 ml を加えると溶液は紅色になる。次に EDTA 溶液で指示薬による色が黄色になるまで滴定し、これをほとんど沸とうするまで加熱すると再び紅色になるので、この操作を繰返し溶液が黄色となるまで滴定を続けた。以上の操作で鉄とアルミニウムの含量が求められるから、3.3.3 においてバリアミンブルー B 指示薬によって求められた鉄のみの含量を上から差引けばアルミニウムの含量が求められる。バリアミンブルー B を指示薬としたときの EDTA 滴定量を a ml, Cu-PAN を指示薬としたときを b ml とすれば、

$$Al(mg) = (b - a) \times 0.2698$$

によって、アルミニウムの含量が求められた。

3.8 硫酸イオンの定量

試薬; (1) 濃塩酸、(2) 5% 塩化バリウム、(3) 2% ゼラチン溶液、(4) 硫酸標準溶液、硫酸 0.1079 g を水で希釈して 500 ml とする。この溶液は 0.2 mgSO₄²⁻/ml である。

操作; 3.2 で得た試料溶液 5 ml または新しく粉末試料 0.1~1 g をとって塩酸にとかし不溶解物を別別した溶液を沈殿管にとり、塩化アンモニウム 1 g を加え水で希釈してからアンモニア水を加え水浴上で約 5 分間加熱して沈殿を完結させる。これを遠心分離し、この沈殿を少量の塩酸にとかし再びアンモニア水を加えて沈殿をつくり遠心分離して先の分離液と合した。このようにして鉄を除いた後、全量を 25 ml とした。これに濃塩酸 0.2 ml、5% 塩化バリウム溶液 0.5 ml、2% ゼラチン溶液 0.5 ml を加えて 5 分後に青色のフィルターを用いて比濁定量した。

3.9 リン酸イオンの定量¹⁴⁾

試薬; (1) フッ化水素酸 (2) 1:9 硫酸 (3) 亜硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムとの混合還元溶液、Na₂SO₃ 5 g と NaHSO₃ 150 g を水 500 ml に溶かした溶液 (4) チオ硫酸ナトリウム溶液、Na₂S₂O₃·5H₂O 60 g を水 1 l に溶かした溶液、(5) モリブデン酸アンモニウム溶液、(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 50 g を水に溶かし全量を 1 l とした溶液、(6) 2.5 M 酢酸ナトリウム溶液、(7) リン酸イオン標準溶液、110°C で乾燥した KH₂PO₄ の 0.439 g を少量の水に溶解し、硫酸 3 ml を加え水で 100 ml とする。この溶液は 1.0 mgPO₄³⁻/ml である。

操作; 3.2 で得た試料溶液 10 ml を白金皿にとり、蒸

Table. 1 Chemical components in Iron ore.

(g/g)

No.	locality	Fe	Ti	Th	Mn	Al	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
1	褐鉄鉱, 秋田鉱山 No. 1	0.382	2.76×10 ⁻³	265×10 ⁻⁸	—	2.60×10 ⁻³	0.221	48.0×10 ⁻³
2	〃 〃 No. 2	0.313	4.86	1060	—	4.66	0.234	38.3
3	〃 〃 No. 3	0.357	3.86	1670	—	3.49	0.209	50.8
4	〃 〃 No. 4	0.424	2.82	940	—	4.18	0.126	38.3
5	〃 〃 No. 5	0.493	2.62	520	—	4.81	0.053	43.1
6	〃 〃 No. 6	0.448	1.84	525	—	4.28	0.112	41.0
7	〃 〃 No. 7	0.456	1.30	196	—	3.76	0.099	30.7
8	〃 〃 No. 8	0.444	2.88	348	—	4.71	0.092	33.6
9	〃 〃 No. 9	0.495	1.91	212	—	3.80	0.054	34.0
10	〃 〃 No. 10	0.483	1.47	250	—	3.33	0.058	33.8
11	〃 〃 No. 11	0.528	1.47	268	—	5.29	0.047	20.6
12	〃 虻田鉱山 No. 01	0.284	1.70	58	—	3.0	0.0377	0.24
13	〃 〃 No. 04	0.451	1.62	130	—	3.7	0.0075	3.0
14	〃 〃 No. 06	0.525	1.36	49	—	2.6	0.0147	0.88
15	〃 〃 No. 07	0.526	1.63	33	—	1.6	0.0317	1.95
16	〃 〃 No. 08	0.473	1.56	67	—	4.1	0.0163	0.34
17	〃 群馬鉱山	0.545	0.56	420	0.160	0.66	0.018	2.2
18	〃 諏訪鉱山	0.515	0.029	38	0.140	1.6	—	2.6
19	〃 高師原鉱山	0.381	1.13	330	0.392	—	—	1.5
20	〃 (針鉄鉱), 朝鮮産	0.333	0.32	—	—	—	—	5.5
21	鉱泉沈殿物, 浅間山地獄谷	0.385	1.02	8.2	—	2.3	0.002	6.1
22	〃 〃 蛇堀川A	0.446	0.09	—	0.058	0.12	0.0033	—
23	〃 〃 〃 B	0.411	0.115	9.0	0.46	0.62	0.0014	—
24	〃 〃 〃 C	0.441	0.065	—	0.12	0.50	0.0035	—
25	〃 〃 濁川	0.271	1.76	19	—	7.2	0.0072	17.2
26	温泉沈殿物, 明治湯	0.389	1.52	23	—	4.2	0.0051	33.3
27	雲母鉄鉱, 仙人鉱山	0.543	0.34	85	0.528	—	—	3.0
28	赤鉄鉱, 米国産	0.353	1.4	—	1.85	—	—	4.2
29	〃 インド産	0.701	1.45	—	0.533	—	—	2.4
30	〃 マラヤ産	0.684	1.17	490	0.49	—	—	2.9
31	〃 インド, ゴア産	0.735	1.09	100	0.405	—	—	5.4
32	磁鉄鉱, 大日向鉱山	0.711	1.23	140	0.384	—	—	6.9
33	〃 釜石鉱山	0.647	0.73	26	—	—	—	5.8
34	〃 小坂鉱山	0.687	0.202	48	0.855	—	—	3.5
35	砂岩, アフリカ産	0.275	7.67	1800	—	—	—	3.9
36	黄鉄鉱, 西牧鉱山	0.514	0.095	3.8	—	—	—	—
37	〃 八幡鉱山	0.452	0.036	2.9	—	—	—	—
38	〃 飯豊鉱山A	0.514	0.081	26	—	—	—	—
39	〃 小坂鉱山	0.470	0.129	3.5	—	—	—	—
40	〃 笹谷鉱山	0.493	0.044	8.8	—	—	—	—
41	〃 花岡鉱山	0.486	0.158	3.3	—	—	—	—
42	〃 川上鉱山	0.467	0.191	8.0	—	—	—	—
43	〃 日東鉱山	0.510	0.085	5.7	—	—	—	—
44	〃 棚原鉱山	0.467	0.11	1.8	—	—	—	—
45	〃 安部城鉱山	0.484	0.013	—	—	—	—	—
46	〃 飯豊鉱山B	0.481	0.011	—	—	—	—	—
47	〃 本郷鉱山	0.458	0.039	—	—	—	—	—
48	〃 千町鉱山	0.493	0.058	—	—	—	—	—

Table. 2 Relation between chemical components in iron ore.

No.	locality		Th/Fe	Ti/Fe	Al/Fe	Mn/Fe	Th/Ti
1	褐鉄鉱, 秋田鉱山	No. 1	690×10^{-8}	7.23×10^{-3}	6.80×10^{-3}	$— \times 10^{-3}$	96×10^{-5}
2	〃	No. 2	3400	15.6	14.9	—	220
3	〃	No. 3	4700	10.9	9.77	—	430
4	〃	No. 4	2200	6.63	9.86	—	330
5	〃	No. 5	1100	5.31	9.76	—	200
6	〃	No. 6	1200	4.07	9.54	—	290
7	〃	No. 7	430	2.84	8.23	—	150
8	〃	No. 8	780	6.46	10.6	—	120
9	〃	No. 9	430	3.85	7.67	—	110
10	〃	No. 10	520	3.05	6.89	—	170
11	〃	No. 11	510	2.78	10.0	—	180
12	〃 虻田鉱山	No. 01	120	3.50	10.6	—	34
13	〃	No. 04	260	3.23	8.20	—	80
14	〃	No. 06	100	2.78	4.96	—	36
15	〃	No. 07	68	3.35	3.06	—	20
16	〃	No. 08	140	3.25	8.65	—	43
17	〃 群馬鉱山		770	1.03	1.20	0.278	750
18	〃 諏訪鉱山		74	0.057	3.10	0.266	130
19	〃 高師原産		890	2.96	—	1.03	300
20	〃 (針鉄鉱), 朝鮮産		—	0.941	—	—	—
21	鉱泉沈殿物, 浅間山, 地獄谷		21	2.64	5.98	—	8.2
22	〃 〃 蛇堀川A		—	0.201	0.27	0.130	—
23	〃 〃 B		22	0.280	1.51	0.112	78
24	〃 〃 C		—	0.147	1.22	0.292	—
25	〃 〃 濁川		16	1.45	26.6	—	11
26	温泉沈殿物, 明治湯		13	0.850	1.08	—	15
27	雲母鉄鉱, 仙人鉱山		160	0.625	—	0.972	250
28	赤鉄鉱, 米国产		—	3.87	—	5.24	—
29	〃 インド産		—	2.07	—	0.762	—
30	〃 マラヤ産		720	1.72	—	0.715	420
31	〃 インド, ゴア産		48	1.22	—	0.550	12
32	磁鉄鉱, 大日向鉱山		200	1.74	—	0.541	12
33	〃 釜石鉱山		390	1.12	—	—	35
34	〃 小坂鉱山		70	0.293	—	1.25	240
35	砂岩, アフリカ産		6400	27.8	—	—	230
36	黄鉄鉱, 西牧鉱山		7.4	0.185	—	—	40
37	〃 八幡鉱山		6.4	0.079	—	—	80
38	〃 飯豊鉱山		49	0.158	—	—	310
39	〃 小坂鉱山		7.6	0.275	—	—	28
40	〃 笹谷鉱山		18	0.089	—	—	200
41	〃 花岡鉱山		6.8	0.326	—	—	21
42	〃 川上鉱山		17	0.410	—	—	42
43	〃 日東鉱山		11	0.160	—	—	67
44	〃 棚原鉱山		4.0	0.023	—	—	170
45	〃 安部城鉱山		—	0.026	—	—	—
46	〃 飯豊鉱山 B		—	0.024	—	—	—
47	〃 本郷鉱山		—	0.083	—	—	—
48	〃 千町鉱山		—	0.114	—	—	—

発乾固してからフッ化水素を少量加え再び蒸発乾固する。これに1:9硫酸 7 ml を加えて溶解し、冷却後還元液 5 ml, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 2 ml およびモリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml を加えると青色に発色する。15分後に2.5M酢酸ナトリウム溶液 10 ml を加え、全量を50 ml にしてから800 μ で比色した。酢酸ナトリウム溶液を加えると白濁することもあるが、しばらくすると溶解した。

4. 結果と考察

4.1 鉄鉱物の分析結果

Table 1 に示してあるように各数値は鉱物試料 1 g に含まれる各成分の g 数を表わしている。試料番号1~26は主として水和酸化鉄(Ⅲ)として溶液から沈殿した生成物であり、試料番号27~48は比較検討するために分析を行なった一般の鉄鉱物である。

水和酸化鉄(Ⅲ)に含まれる陽イオンとしてはイオン原子価が3価以上であれば、溶液に存在するかぎりほとんど含有されるはずであり、1価あるいは2価の陽イオンも条件によっては微量ではあっても共存する。本実験ではチタン、トリウム、マンガンおよびアルミニウムについて分析を行なった。これらはそれぞれ水和酸化物として鉄と共沈したものである。また水和酸化鉄(Ⅲ)には陰イオンも含まれる。これは主として陰イオン交換による吸着成分であり、ここでは硫酸イオンとリン酸イオンについて分析を行なった。

上記のように水和酸化鉄(Ⅲ)にともなう微量成分はほとんど沈殿の生成時に含有されたものとみなすことができる。沈殿を生じた溶液の性質すなわち温度、pH、含有塩の種類や濃度などが極端に変化することはほとんどないであろうし、また沈殿が生成し堆積すれば溶液との接触は妨げられるであろう。少なくとも堆積した沈殿物と接触する溶液の移動はほとんどないと考えるのが妥当である。したがって沈殿が生じ、堆積した後溶液の性質が多少変化しても一度沈殿中に含有された成分の移動例えば溶脱あるいは付加については考慮する必要はほとんどないであろう。秋田鉱山において試料番号の順序と逆に下層から上層へと層序をなして産しているが、後述するように生成時の含有成分は現在まで本質的には変化のないことを示している。

4.2 共沈陽イオン

2価鉄イオンが酸化され、続いて加水分解されて沈殿を生ずるときには多くの陽イオンを共沈する。本実験ではトリウム、チタン、アルミニウムおよびマンガンについて分析を行なったのでこれについて述べる。

溶液に存在する4価の金属イオンは鉄より加水分解さ

れやすい。一般に地表に湧出した溶液が流下しながら水和酸化鉄(Ⅲ)の沈殿を生ずれば、はじめに生ずる沈殿すなわち上流の沈殿物ほど4価金属イオンの含量は大きい。秋田鉱山の褐鉄鉱はpH 2以下の常温の硫酸酸性溶液から生じたものであり、下層の試料(試料番号の小さいもの)ほどpHの小さい溶液から沈殿したものである。大体下層の試料にトリウムとチタン含量の大きいものが多く、Table 2 に示したTh/Fe, Ti/Fe比もこのことを示している。トリウムとチタンは硫酸酸性溶液から生じた沈殿に多く含まれ、秋田鉱山と同じく群馬鉱山の試料もこれらの含量が大である。これに対し、炭酸水素塩として湧出する炭酸鉄泉からの沈殿物にはトリウムとチタンは少なく、試料番号21-26の試料はこれに相当する。

Table 2 からわかるように秋田鉱山における試料ではpHの小さい溶液からの生成物はTh/Ti比が大きい。すなわち湧出溶液のトリウム含量はチタンよりpHによる影響のうけやすいことを示している。

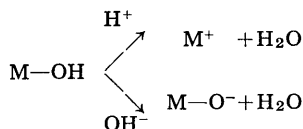
虻田鉱山の褐鉄鉱はトリウム、チタン含量やそれらの鉄に対する比さらにTh/Ti比からみて、あきらかに秋田鉱山の場合より大きいpHの溶液から沈殿したものである。植物組織を交代して生じている高師原産の試料ではチタンやトリウムなどの著しい濃縮がみられ、これは有機物の存在によるものと考えられるが、不明な点が多い。

3価の金属イオンも共沈するが、金属の塩基性の強さや水和酸化鉄(Ⅲ)沈殿の生成するpHに依存して共沈する割合は変化する。アルミニウムは3価鉄イオンが加水分解されるpHよりやや大きくなり沈殿を生じない。したがってある溶液から水和酸化鉄(Ⅲ)を沈殿させる場合を考えれば、アルミニウム含量の少ない沈殿ほど初めに生じたものであることになる。このことは前述したトリウムやチタンの場合と逆の関係にあることを意味している。しかしこれは同一溶液から沈殿を生じた場合に認められることであり、秋田鉱山の試料のように湧出溶液の性質が変化している場合にはこの傾向を明確には示さないであろう。

マンガンは酸化が十分進んだ条件でのみ沈殿する。天然では鉄と共沈するのは鉱泉などが湧出してから酸化が進み、かつpHが大きくなった場合であって、一般に褐鉄鉱中のマンガン含量は少ない。

4.3 共沈陰イオン

水和酸化鉄(Ⅲ)と共沈する陰イオンは鉄のもっている水酸基を置換している¹⁵⁾。一般に水和金属酸化物は次のように解離する。



したがってこの解離は溶液の pH に依存し、水和金属酸化物が分解しない限り pH の小さいほど陰イオン交換は有利であることがわかる。このように共存する硫酸イオンやリン酸イオンなどは pH の小さい溶液から生じた沈殿ほど多く共沈するはずである。また電荷の大きい陰イオンほどイオン交換されやすく、例えばリン酸イオンの方が硫酸イオンより、また硫酸イオンの方が塩素イオンより交換されやすい。

前述したように秋田鉱山の硫酸酸性溶液については pH の小さいときの生成物に共沈している陰イオンが多いことを示している。また虻田鉱山の褐鉄鉱は秋田鉱山の場合より pH の大きい溶液から生成したことも推定される。また秋田鉱山では共沈硫酸イオン含量は溶液の pH の僅かな変化に対応して大きく変化を示しているが、これに対しリン酸イオンは pH 2 付近の変化に対して硫酸イオンほど大きな含量変化を生じていない。このことは水和酸化鉄(Ⅲ)沈殿の生成した pH 2 程度の溶液においては鉄と硫酸イオンとの親和力が十分大きくないが、鉄とリン酸イオンとの親和力は十分大きいのでリン酸イオン含量に大きな差異を生じないのである。

参 考 文 献

- 1) 岩崎, 福富, 樽谷, 日化, **75**, 283 (1954).
- 2) 北野, 温泉工学会誌, **2**, 44 (1964).
- 3) 北野, 同上, **4**, 5 (1966).
- 4) 一国, 鉱山地質, **16**, 12 (1966).
- 5) 片山, “褐鉄鉱床にともなうカリ, リンおよびヒ素” 碩学書房 (1953).
- 6) 椎川, 鉱山地質, **8**, 335 (1958).
- 7) Diamond, J. J., J. Am. Ceram. Soc., **31**, 243 (1948).
- 8) 団塚, 上野, 分析化学, **8**, 126 (1959).
- 9) Sandell, E. B., “Colorimetric Determination of Trace of Metals.” p875, Interscience Pub. (1959).
- 10) 阪上, 大沢, 日本原子力学会誌, **6**, 503 (1964).
- 11) 神谷, 尾崎, 功刀, 小林, 下方, 名工大学報, **22**, 135 (1970).
- 12) Sandell, E. B., “Colorimetric Determination of Trace of Metals.” p610, Interscience Pub. (1959).
- 13) 本島, 日化, **76**, 903 (1955).
- 14) 小竹他編, 実験化学講座14, 地球化学, p328 (1958).
- 15) Amphlett, C. B., “Inorganic Ion Exchangers” p153, Elsevier (1964).