

α型褐鉄鉱の加熱による赤鉄鉱化について

南部松夫* 伊藤建三**

Hematitization of α-type Limonite by Thermal Dehydration. By Matsuo NAMBU and Kenzo ITO.

The crystallization process of poorly crystallized ferric oxide formed by the dehydration of three α-type limonites obtained from different localities was studied by means of X-ray powder method. The results are as follows:

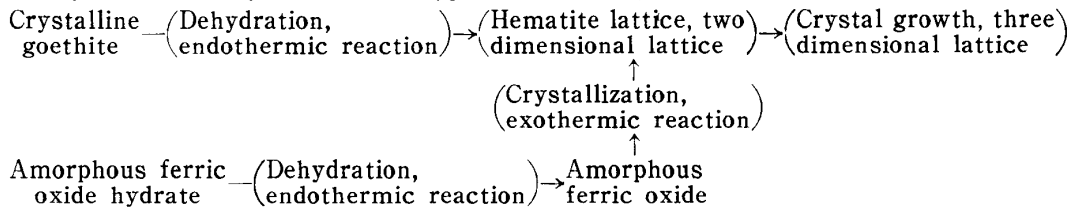
1) α-type limonite changes into a mixture of poorly crystallized hematite and amorphous ferric oxide by its thermal decomposition in the temperature range 390–405°C. These two heated products arise from crystalline goethite and amorphous ferric oxide hydrate contained respectively in original limonite.

2) Variations in the degree of crystallization of hematite changed from limonite by heating depend on the difference in the crystallinity of original goethite.

3) At low temperature from 350 to 550°C, the transformation of amorphous ferric oxide into hematite crystallite is predominant, compared with the growth of hematite crystallite.

4) The hematite crystallite formed at low temperature has a tendency of the two dimensional lattice up to about 750°C, and then grows gradually with rising temperature.

5) The crystallization process of poorly crystallized hematite and amorphous ferric oxide formed by thermal dehydration of α-type limonite may be shown as follows:



(Received June 3, 1960)

1. 緒 言

最近の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系に属する鉱物、すなわち褐鉄鉱鉱物の研究結果によると、この系にはつぎに示すような多数種の鉱物の存在が明らかとなつた¹⁾。加水赤鉄鉱 (Hydrohematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{aq}$)・加水マグヘマイト (Hydromaghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{aq}$)・針鉄鉱 (goethite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)・赤金鉱 (Akaganeite, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)・鱗鉄鉱 (Lepidochrocite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)・非晶質含水酸化第2鉄 (Amorphous hydrated ferric oxide, $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$)。これらのうち、赤金鉱は筆者等の一人²⁾によつて、最近、岩手県赤金鉱山丸森鉱床から発見された新鉱物である。

この系に属する諸鉱物の性状および加熱脱水に伴なう赤鉄鉱化については、これまで多数の研究^{3),4),5),6)}が発表されている。しかし赤鉄鉱化の機構や結晶度と赤鉄鉱化過程との関係等については、なお幾多の不明の点が残されている。

筆者等は長年本系に属する鉱物の研究に従事して来たが、これらの問題についても、2・3の実験を行ない、考察を加えたので、結果の概要を報告する。ただし、本文では、天然に最も多量に

選鉱製錬研究所報告 第325号, 日本岩石鉱物鉱床学会昭和34年総会にて発表 (1959・11・7)

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 富士製鉄株式会社釜石製鉄所研究所

1) 南部松夫: 鉱物誌, 3 (1956), 53.

2) 南部松夫: 岩鉱, 44 (1960), 62.

3) Kulp, J.L. and A.F. Tretes: Am. Miner. 36 (1951), 23.

4) Tunel, G. and E. Posnjak: Econ. Geol. 26 (1931), 337.

5) 南部松夫: 選研彙, 11 (1955), 35.

6) Mackenzie, R.C. and R. Meldau: Miner. Mag. 32 (1959), 153.

産し, しかも経済的に重要な α 型褐鉄鉱について述べるにとどめ, 残余の鉱物については別報することにした。

2. 試料の鉱物組成と結晶度

試料は青森県早瀬野鉱山・北海道赤沼鉱山および宮城県熊の沢鉱山から産出した3種類を用いた。これらの試料は産状および外観を異にすることを考慮して選ばれたものである。早瀬野鉱山の試料は褐黒色を呈し, 緻密堅硬で, 加水赤鉄鉱および二酸化マンガン鉱と縞状構造をなしている。鉱脈として熱水性溶液から直接に晶出したもので, 本邦では極めて稀な例である。赤沼鉱山のものは赤褐色を呈し, 粗鬆軟弱で, いわゆる沼鉄鉱に属する。熊の沢のものは黄褐色の粉状体で, 黄鉄鉱からの天然酸化生成物である。このような産状および肉眼的特徴から, 早瀬野の試料が結晶度が高く, 赤沼・熊の沢のものが低いことが予想される。つぎに3試料のX線粉末廻折像と示差熱分析曲線より, 多少, くわしく結晶度について吟味しよう。

1) X線粉末廻折像

試料のガイガーフレックスによるX線粉末廻折線を第1表に示す⁷⁾。表中の比較強度Iはいつ

第1表 供試 α 型褐鉄鉱のX線粉末廻折線

早瀬野		赤沼		熊の沢		針鉄鉱 (ASTM, 8-97)		
I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	hkl
9	4.97	9	5.02			20	5.0	020
100	4.18	32	4.20	21	4.21	100	4.21	110
10	3.68							
12	3.38					20	3.37	120
82	2.69	14	2.69	9	2.68	80	2.69	130
10	2.58		15			2.58	20	2.57
23	2.51	28	2.44	20	2.45	10	2.51	—
	19					2.48	20	2.48
34	2.45	6	2.22	4	2.23	70	2.44	111
14	2.24					20	2.25	121
28	2.19					40	2.18	140
8	1.84							
8	1.79					20	1.803	211
24	1.71	7	1.72	6	1.71	50	1.719	221
18	1.69					20	1.689	240
8	1.65					10	1.660	060
7	1.60					20	1.602	231
16	1.56	6	1.56			30	1.563	151
8	1.51	18	1.50			20	1.507	250
6	1.46	4	1.46			10	1.468	—
15	1.45					5	1.456	061

れも, 早瀬野試料の最高強度を示す(110) ($d=4.18\text{\AA}$)の廻折像の高さを100とした場合の比較高(以下比高と略称)で示してある。本表および廻折像(本文での掲載は省略)よりみると, 早瀬野試料は廻折線の数が多く, かつ強度が大で, しかも像は尖鋭であり, 第1表に併記した標準針鉄鉱(ASTMカード, 8-97)の廻折線とよく一致する。これに反し, 赤沼のものは廻折線の数は少なく, 強度も弱く, しかも像は著しく拡散し, 熊の沢のものはこれらの傾向が更に強い。しかしこれらの廻折線は前記ASTMカード, 8-97の主要線と一致し, 不純物の廻折線を含まない。このような廻折像の性質は早瀬野の針鉄鉱が結晶度高く, 赤沼・熊の沢のものが劣つてゐることを意味し, 産状および肉眼的な特徴からの結晶度の判定が, ある程度可能であることを示すものである。

つぎに廻折像の高さの半分の位置の像の巾を度の単位で表わしたものを半価巾とすると, 第1

7) 実験条件: Fe/Mn, 35kV, 8mA, 4-1-4, 1°-1°-0.4mm, 2°/min.

表で示された比高と半価巾の積は廻折像の面積に近似的に比例する⁸⁾。この積を比較面積（以下比面積と略称）と呼ぶ。第2表は3試料の(110)・(130)の廻折線の比高・半価巾および比面積を示したものである。本表によると比高および比面積は早瀬野・赤沼・熊の沢の順に小さくなり、半価巾は逆に、この順で大きくなっている。この事実は早瀬野のものが高結晶度を有し、赤沼・熊の沢の順に結晶度を減じていることを示すものであるということが出来よう。

2) 示差熱分析曲線

3試料の示差熱分析曲線を第1図に示す。試料は-180メッシュのものを0.5g用い、温度上昇率は10°C/minである。本図によると、早瀬野の試料は405°Cの単一の吸熱ピークを有するに過ぎない。赤沼のものは155°Cと300°Cの2つの吸熱ピークのほかに330~450°Cのドーム状発熱ピークによつて特徴づけられている。熊の沢のものは160°Cと290°Cの吸熱ピークおよび365°Cと450~650°Cに亘る丘陵性発熱ピークを有している。

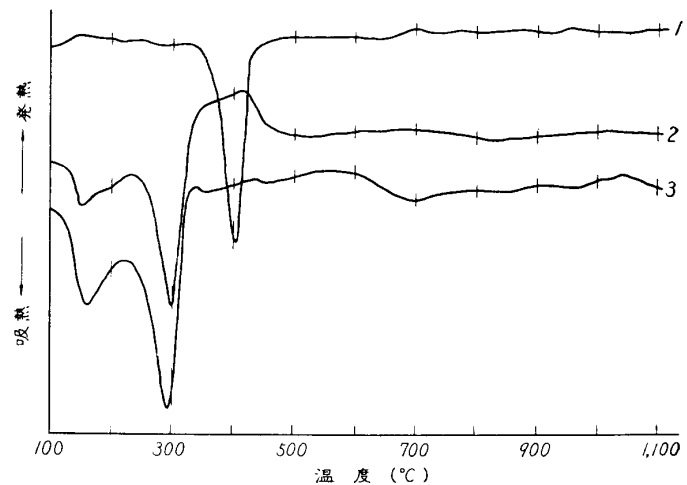
早瀬野試料の単一ピークは結晶水の脱水によるものであり、他に顕著なピークを有しないことは、この試料の化学組成が $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に極めて近いものであり、従つて結晶度が高いことを暗示している⁹⁾。赤沼試料の155°Cと300°Cの吸熱ピークはそれぞれ附着水および結晶水の脱水により、330~

450°C間の発熱ピークはこの試料に含まれる非晶質含水酸化鉄の脱水によつて生じた非晶質酸化第2鉄の結晶化に伴なう発熱反応に起因するものである。熊の沢試料の160°Cおよび290°Cの吸熱ピークは前者同様の脱水により、450~650°Cの発熱ピークは非晶質含水酸化第2鉄の脱水によつて生じた物質の赤鉄鉱化に基く。また365°Cの発熱ピークは低結晶度針鉄鉱の脱水によつて生じた低結晶度赤鉄鉱の結晶化の向上に伴なう発熱反応によるものである。いま3者の結晶水の脱水に伴なう吸熱ピーク温度を比較すると、早瀬野(405°C)・赤沼(300°C)・熊の沢(290°C)の順に低くなり、また非晶質 Fe_2O_3 の結晶化による発熱ピークは熊の沢のものの方が赤沼のものより逆に高温側にずれている。

上述の示差熱分析曲線の結果から、早瀬野試料はほとんど高結晶度の針鉄鉱のみよりなり、熊の沢試料に含まれる針鉄鉱は前者より遙かに結晶度が低く、かつ相当量の非晶質含水酸化第2鉄を含有し、赤沼のものは両者の中間に位することが判明した。この結果はX線廻折像から得られた結果と非常によく一致する。

第2表 試料の(110)・(130)廻折像の性質

hkl	廻折線の性質	早瀬野	赤沼	熊の沢
110	比高	100	32	21
	半価巾(°)	0.53	1.10	1.60
	比面積	53	35	34
130	比高	82	14	9
	半価巾(°)	0.50	1.70	2.60
	比面積	41	24	23



第1図 供試3針鉄鉱の示差熱分析曲線

1. 早瀬野鉱山産
2. 赤沼鉱山産
3. 熊の沢鉱山産

8) 廻折像の面積を正確に求めることは、像の形が複雑で、結晶度が低いとこの傾向が更に強く、かつ基線の選定が困難であるため、一般には不可能である。

9) 針鉄鉱の結晶度と含水量($\text{H}_2\text{O}+$ および $\text{H}_2\text{O}-$ を含めて)の間には密接な関係があり、含水量の少ない程結晶度が高い。これについては別報する予定である。

なお、示差熱分析によつて赤沼・熊の沢両試料中に非晶質含水酸化鉄の混在が判明したが、このことは前述のX線廻折像からも、推定することが出来る。すなわち、条件が同一であれば、廻折線の面積がX線の廻折に寄与する結晶性物質の量に比例することが知られているので、第2表の3試料の比面積を比較し、示差熱分析結果と併せ考えると、赤沼・熊の沢2試料に非晶質含水酸化第2鉄が相当量混入していることが、さらに支持されよう。

3. 実験方法

試料を-180メッシュに粉碎した後、風乾し、各試料約0.3gを白金ルツボにとり、白金電気炉を用いて空気中で350・550・750・950・1,150°Cの各温度にそれぞれ、1・3・5・10hrづつ保ち、ガイガーフレックスにてこれら加熱物の廻折像¹⁰⁾を求め、おのおのの比高・半価巾および比面積を求めた。この場合、試料の4分の1(重量比)の石英を内部標準物質として添加し、廻折像の補正を行つた。なお、測定は最大強度を示す(104)の廻折像 $d=2.70\text{\AA}$ ($2\theta=42^\circ$)と次強度を有する(110)の廻折像 $d=2.52\text{\AA}$ ($2\theta=45^\circ$)の2本の線に限定した。なお、加熱試料は、すべての温度で、赤鉄鉱の廻折線のみを示し、他の物質の廻折線を全く含まないことを測定にさきだつて確認した。

4. 実験結果および考察

各試料についての測定値を第3表に示す。ただし、表中の比高および比面積は、今後の考察の

第3表 赤鉄鉱のX線廻折像の比高(H)・半価巾(B)および比面積(S)

温度 (°C)	時間 (hr)	早 瀬 野						赤 沼						熊 の 沢					
		(104)			(110)			(104)			(110)			(104)			(110)		
		H	B(°)	S	H	B(°)	S	H	B(°)	S	H	B(°)	S	H	B(°)	S	H	B(°)	S
350	1	37	0.45	83	33	0.35	58	9	1.40	63	10	0.85	43	6	1.85	55	6	1.25	38
	3	46	0.37	85	40	0.30	60	10	1.25	63	11	0.85	47	6	1.75	52	7	1.25	44
	5	48	0.35	84	42	0.28	59	14	1.10	77	12	0.85	51	7	1.60	59	7	1.20	42
	10	49	0.35	86	44	0.25	57	14	1.00	70	12	0.80	48	7	1.60	59	7	1.20	42
550	1	42	0.39	82	40	0.28	56	16	0.90	72	16	0.68	54	13	1.00	65	9	1.00	45
	3	47	0.37	87	43	0.25	54	20	0.75	75	23	0.50	58	19	0.90	95	16	0.80	65
	5	48	0.37	89	45	0.25	56	22	0.68	75	27	0.48	65	23	0.85	97	19	0.70	66
	10	50	0.35	88	46	0.25	58	25	0.58	73	28	0.48	67	23	0.80	92	20	0.65	65
750	1	60	0.33	99	44	0.27	59	34	0.50	85	28	0.43	60	35	0.47	82	27	0.40	63
	3	63	0.33	102	47	0.25	59	37	0.48	89	28	0.43	60	52	0.35	91	41	0.33	68
	5	63	0.33	102	49	0.25	61	42	0.45	95	32	0.40	64	56	0.32	94	45	0.30	68
	10	66	0.31	101	51	0.25	65	49	0.40	98	35	0.40	70	61	0.32	98	48	0.28	67
950	1	73	0.25	91	49	0.23	56	50	0.35	88	34	0.38	65	61	0.30	91	45	0.28	63
	3	76	0.25	95	53	0.23	61	59	0.30	89	41	0.30	62	70	0.25	88	49	0.25	61
	5	83	0.23	96	56	0.23	64	63	0.30	95	41	0.30	62	79	0.23	91	53	0.23	61
	10	90	0.21	99	59	0.21	62	73	0.28	102	49	0.28	69	85	0.23	98	58	0.23	67
1,150	1	81	0.21	85	53	0.21	56	87	0.22	96	57	0.21	60	80	0.21	84	52	0.21	55
	3	85	0.21	89	56	0.21	59	88	0.21	92	60	0.21	63	81	0.21	85	53	0.21	56
	5	89	0.21	94	60	0.21	63	92	0.21	97	62	0.22	68	85	0.21	89	57	0.21	60
	10	95	0.21	100	60	0.21	63	94	0.21	99	63	0.21	66	94	0.21	99	61	0.21	64

便宜上、純粋で、しかも高結晶度の人工赤鉄鉱の(104)の廻折像の高さおよび面積をともに100とした場合の相対値で示してある。

1) 加熱温度およびその保持時間と結晶度との関係

10) 実験条件: Fe/Mn, 35kV, 8mA, 8-0.6-4, 1°-1°-0.4mm, 1/2°/min.

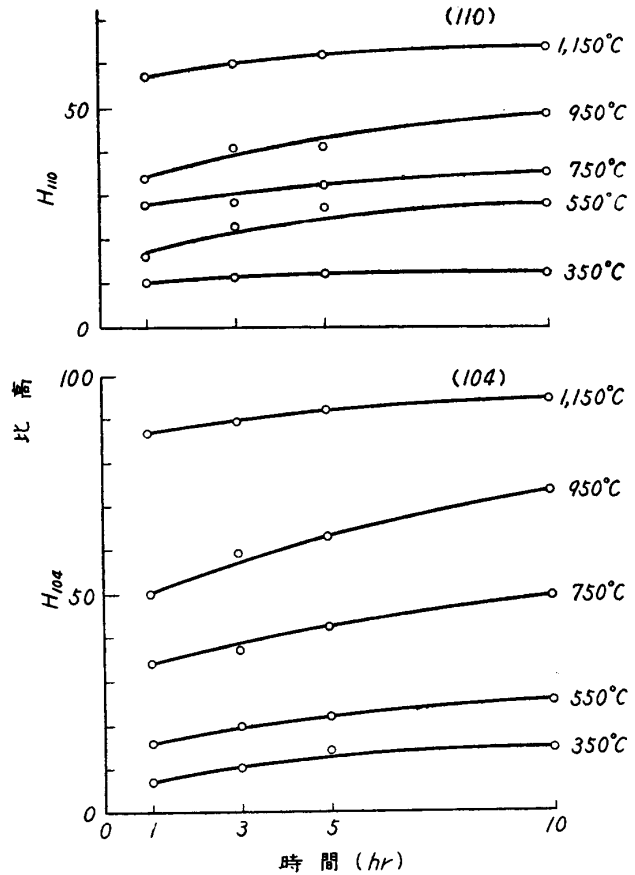
試料の加熱温度およびその保持時間と廻折像の比高ならびに半価巾の関係をそれぞれ第2図および第3図とする。比高は、 $H_{104} \cdot H_{110}$ の双方とも、温度の上昇とともに増大し、また、一定の温度では保持時間が長ければ長いほど比高を増す。すなわち、低温、短時間の加熱から生じた赤鉄鉱の廻折像は高さが低く、かつ拡散しているが、温度の上昇および保持時間の延長によつて、高さを増し、かつ尖鋭になつて行く。つまり実験範囲内では温度が高い程、かつ保持時間が長い程結晶度を増す。第2・3図はともに赤沼試料についてであるが、他の2産地の試料についても、ほぼ同様の傾向が認められる。

2) 結晶度と赤鉄鉱化との関係

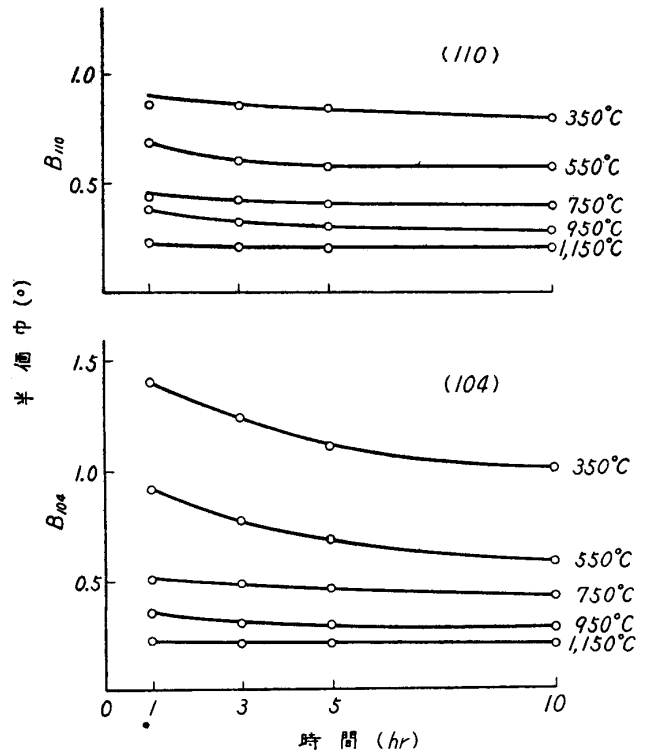
第4図に赤沼試料について、保持時間を一定(10hr)にした場合の加熱温度と廻折像の比高および比面積の関係を示した。加熱脱水によつて生じた赤鉄鉱の比高が温度と共に増加し、半価巾が逆に減少することは本図および第3図から明かであり、このことについては既に述べた。しかし、比面積は第4図にみるように、ある温度以上では一定の飽和値に達する。すなわち、 S_{104} は750°Cまで漸次増大し、この温度以上では飽和値100に達する。また S_{110} は550°C以上で飽和値66に接近する。

さて純粋な高結晶度の人工赤鉄鉱の S_{104} および S_{110} を同様にして測定すると、前者は100、後者は66となり、前記の飽和値と一致する。つまり、低温脱水による赤鉄鉱は、はじめ、結晶度が低いから、温度の上昇とともに結晶度を高め、 S_{104} は750°Cで、 S_{110} は550°Cで標準高結晶度の赤鉄鉱のもつ飽和値に達する。(104)と(110)の廻折像の比面積が飽和値に達する温度が異なることは低結晶度赤鉄鉱の生長速度に方向性があるためと推定される。

熊の沢の試料の温度による $S_{104} \cdot S_{110}$ の変化は前記赤沼の場合とほぼ同様な結果が得られた。

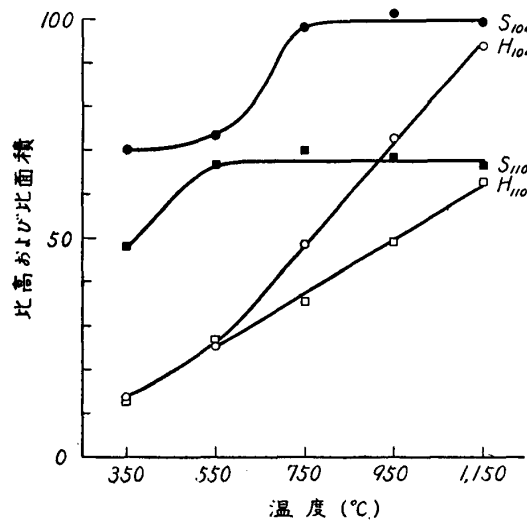


第2図 赤沼試料の加熱温度・保持時間による比高の変化

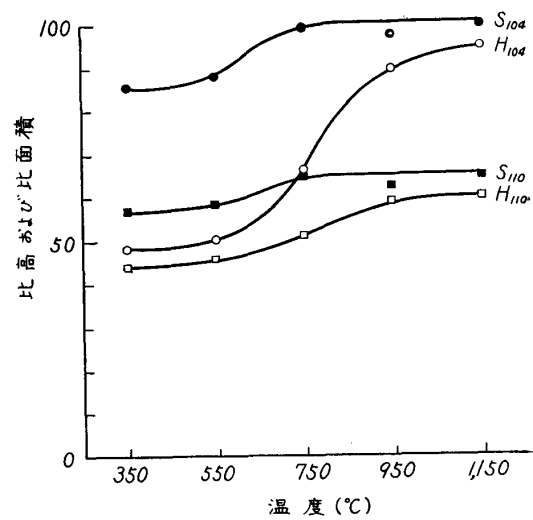


第3図 赤沼試料の加熱温度・保持時間による半価巾の変化

このことは両者が同程度の結晶度を有しているのだから当然のことと理解されよう。これに反し早瀬野試料は両者より遙かに高結晶度であるので多少事情を異にしている。すなわち第5図にみるよ



第4図 赤沼試料の加熱温度と比高および比面積の関係

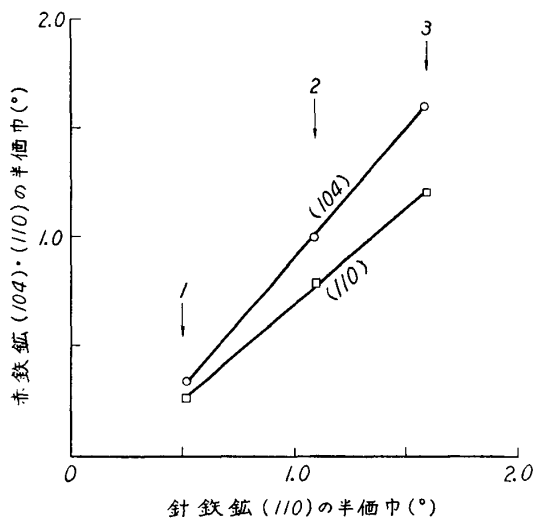


第5図 早瀬野試料の加熱温度と比高および比面積の関係

うに, $S_{104} \cdot S_{110}$ とともに 750°C で, それぞれの飽和値 100 および 66 に達し, 赤沼・熊の沢の試料にみられような結晶面による顕著な温度差は認められない。このことは高結晶度の針鉄鉱が低温脱水して赤鉄鉱になった場合, 温度上昇による結晶生長の方向性は低結晶度の試料に比較して遙かに微弱であると考えて差支えないであろう。結晶生長の方向性については以下の項でさらに吟味する。

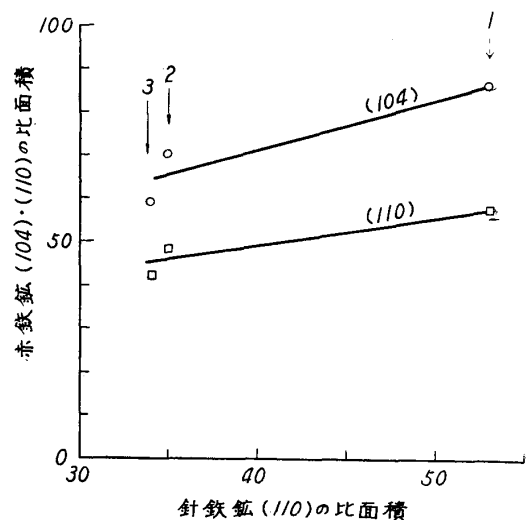
3) 原試料の結晶度と加熱産物の結晶度との関係

本研究の目的に対して最も重要な点は, 各試料の低温脱水によつて生成した赤鉄鉱の廻折像の模様がそれぞれ異なり, しかも, それぞれが原試料の性質と密接な関係を有することである。



第6図 針鉄鉱と赤鉄鉱の半価巾の関係

- 1. 早瀬野試料
- 2. 赤沼試料
- 3. 熊の沢試料



第7図 針鉄鉱と赤鉄鉱の比面積の関係

- 1. 早瀬野試料
- 2. 赤沼試料
- 3. 熊の沢試料

いま各試料の 350°C , 10hr に加熱した時の生成赤鉄鉱の (104)・(110) 廻折像の半価巾と比面積を, 加熱前の針鉄鉱の (110) 廻折像の半価巾および比面積に対して, それぞれプロットすると

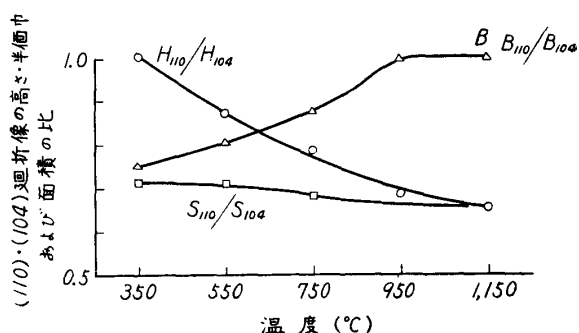
第6・7図が得られる。

第6図は原針鉄鉱の半価巾とこれから生じた赤鉄鉱の半価巾は直線関係にあることを示している。つまり、低温脱水によつて生じた赤鉄鉱の結晶度は原試料の結晶度が高いほど高いことを示している。第7図はこの場合生じた赤鉄鉱の量はもとの α 型褐鉄鉱に含まれる針鉄鉱の量が多い程多く、これらはほぼ比例関係にあることを示している¹¹⁾。この事実は同時に、生成直後の赤鉄鉱に含まれる非晶質酸化第2鉄がもとの α 型褐鉄鉱中の非晶質含水酸化第2鉄に由来するものであることを意味している。

4) 非晶質含水酸化第2鉄および低結晶度針鉄鉱の赤鉄鉱化

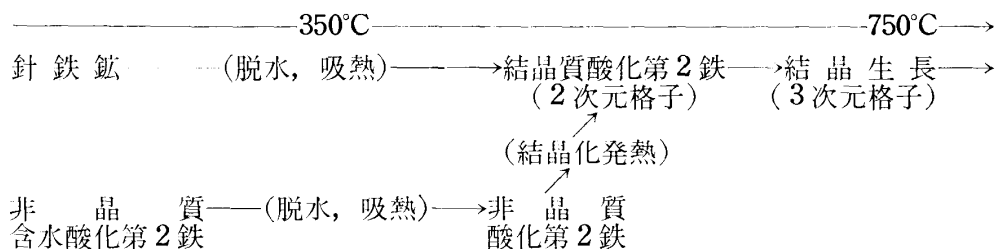
これまで述べたところによつて、赤沼・熊の沢両試料は結晶度の低い針鉄鉱と非晶質含水酸化第2鉄よりなり、350°C程度の低温脱水により、前者は極めて結晶度の悪い赤鉄鉱、後者は非晶質酸化第2鉄に変化し、早瀬野試料は結晶度の高い針鉄鉱のみよりなつて、殆んど非晶質物質を含まず、その加熱生成物は結晶度の低い赤鉄鉱に変化することが判明した。しかも生成した赤鉄鉱は結晶度の高い早瀬野試料から由来した方が、赤沼・熊の沢の低結晶度の針鉄鉱から導かれたものより結晶度が高い。

いま、熊の沢試料の各加熱時の(110)廻折像について、比高・半価巾・比面積をその時の(104)のそれぞれの値で除した値の温度による変化を第8図に示す。ただし保持時間は10hrの場合である。本図から容易に理解されるように、(110)と(104)の廻折像の温度変化は著しく異なり、前者の方が、低温側で高く、かつ尖鋭であることを明瞭に示している。つまり赤鉄鉱結晶子の生長には方向性のあることを暗示し、これらの面の指数から考えて、初期の結晶子は底面内における2次元格子的性格を多分に帯びており、温度の上昇とともに順次その重なりを完成し、3次元格子として生長して行くものと考えられる。また非晶質酸化第2鉄は2次元格子を経て3次元格子へ辿ることが容易に推論されよう。



第8図 (110)と(104)廻折像の高さ(H)・半価巾(B)および比面積(S)の温度変化

以上述べたところによつて、 α 型褐鉄鉱の赤鉄鉱化は模式的に次のように表現されよう。



5. 総 括

結晶度の異なる3産地の α 型褐鉄鉱を350~1,150°Cの温度範囲に、1~10hr保持し、生成した赤鉄鉱のX線粉末廻折像の変化を調べて次の結果を得た。

1) α 型褐鉄鉱は、低温での加熱脱水直後には生長の不充分な赤鉄鉱結晶子と非晶質酸化第2鉄よりなる。これらはそれぞれ原試料に含まれている針鉄鉱と非晶質含水酸化第2鉄に由来する。

11) このことについては今後さらに、多くの結晶度の異なる試料について再吟味をする必要がある。

しかし非晶質含水酸化第2鉄を含まないような高結晶度針鉄鉱では後者を欠く。

2) α 型褐鉄鉱の低温加熱脱水によつて生じた赤鉄鉱の結晶度は原試料の結晶度によつて異なり, 結晶度の高いもの程高い。

3) 350~550°C 間の加熱では, 非晶質酸化第2鉄の赤鉄鉱結晶子化が主として進行する。

4) 赤鉄鉱結晶子は, 低温では多分に2次元格子的な性格を有し, 加熱の進行につれて結晶化が促進され, 750°C ぐらいまでにはほぼ3次元格子として完成され, 以後, 温度の上昇とともにさらに生長していく。

5) α 型褐鉄鉱の加熱脱水による赤鉄鉱化は模式的につぎのようにあらわされる。

