

資 料

自然電流の場における鉱物の生成について

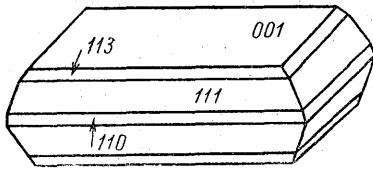
B. A. Mokievskii 外2名

小 西 善 治 訳

酸化還元過程で発生する自然電流は、物理探査で指摘されている。このような自然電流は、とくに硫化鉱床中で2次鉱物の生成過程に本質的な影響を及ぼすことが考えられる。自然電流の強さは小さい。しかし鉱床が地質年代に生成されたことを考えにいれるならば、自然電解の産物が尨大な量に達することが想像できるであろう。

本論文は、自然電流で2次鉱物が生成される問題を実験的研究と野外の観察に基づいて述べている。たゞして、これは水鉛鉛鉱 (wulfenite) のみが取り上げられているが、他の鉱物類についてもいえるであろう。

本実験で採取した wulfenite は、中央カザスタンの gutshadsk 鉱床から採取したものである。鉱床は、石墨石灰岩・炭質粘板岩 (以下炭質粘板岩と称する) 中に存在し、厚さ 0.5~2m の沖積層で覆われている。wulfenite の結晶は卓状で 1~5mm、ときには 5cm (直径) に達することがある。卓面の発達が顕著であつて、(111) 面の発達はやゝ劣る。ある結晶では (023) (113) (011) (332) (1.0.16) 面が薄い板状形態を示すものがある ((110) と (130) 面とは正方柱状 (tetragonal prism) をなすことがある)。



第 1 図 Wulfenite 結晶の晶癖

炭質粘板岩はシルル紀後期~デボン紀と同定されている堆積・火山源堆積層中に挟在している。層中には花崗岩状岩石が貫入し、周辺岩石に鉱化、変成作用を及ぼしている。この地方に発達する変成岩系は、大理石化作用、スカルン化作用を蒙つた石灰岩・結晶片岩・片状変成岩類・珪岩・2次石英である。

変成岩類は走向 NW 300~350° で、SW に 60~80° の角度で急傾斜をなしている。

炭質粘板岩の厚さは 3~5m から 20~30m に及び、その延長は走向に沿つて 800m 以上にわたつて追跡される。鉱物類は深さ 20m まで著しく酸化され、オーカーに転移し、そのなかでは白鉛鉱、まれに方鉛鉱に出会する。wulfenite が炭質粘板岩中に発達している他の地域では、まれには方鉛鉱のみからなる厚さ 1~2cm の細脈がみられる。

wulfenite が多量に集積している炭質粘板岩の露頭は、低地帯および谷間にある。谷は小丘陵で取り囲まれ、小丘陵の頂および斜面には鉱体 (多数の鉱物を含む) が露出している。この丘陵外一炭質粘板岩の露頭から 3~5km 離れた箇所一山嶽地域では珪岩が露出している。この珪岩サンプルのスペクトル分析から推定すると品位は低いが、モリブテンが広範囲にわたつて分布していることが考えられる。

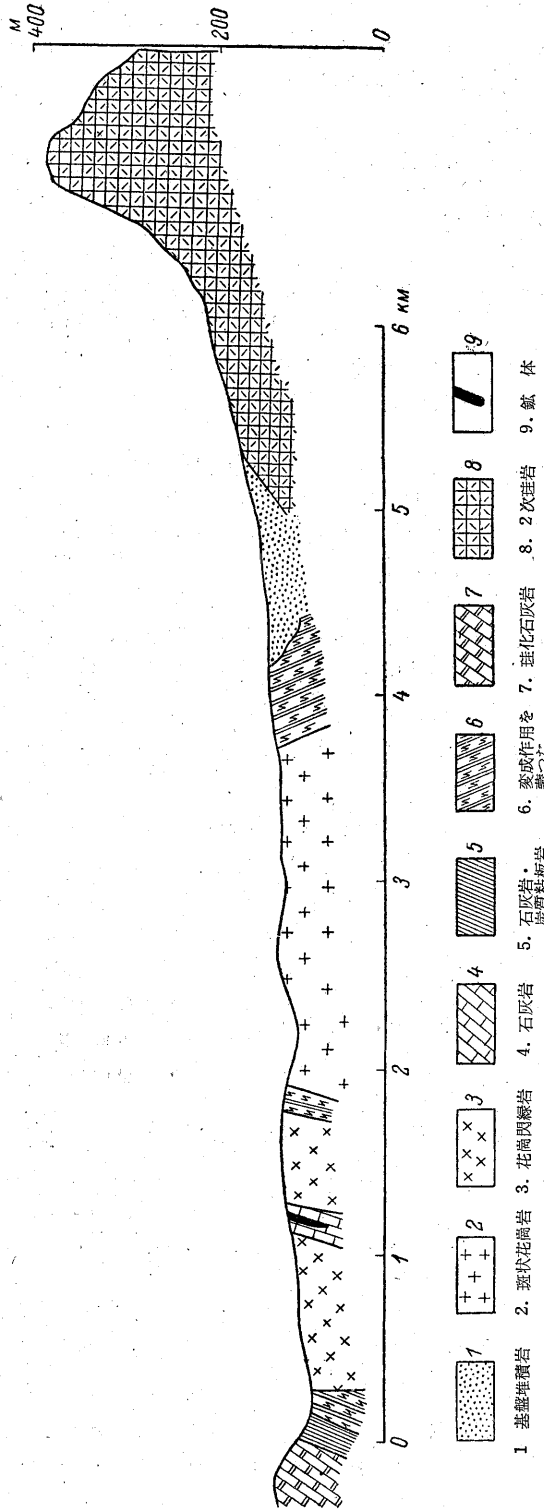
炭質粘板岩の層準は電探で確かめられ、その電位は、-500~600mV である。電位は深さによつて異なつてゐる。したがつて異なる深所に賦存する炭質粘板岩には電位差が生じるはずである。すなわち炭質粘板岩自体が、動電流 (galvanical element) であつて、その作用は、酸化、還元過程およびその他の自然過程で維持されている。

酸化鉱物、とくに鉛のカチオンと MoO_4^{-2} のアニオンは自然電流によつて、 $[\text{pb}^{+2} + \text{MoO}_4^{-2} \rightarrow \text{pbMoO}_4]$ 式による wulfenite の生成過程に干与することが推測されるであろう。

鉛のカチオンと MoO_4^{-2} のカチオンとは、含鉛、モリブデン鉱物の溶解によつて生成される。自然定電流は地殻中に存在するから、この種電流は、カチオンとアニオンとの (定方向) 会合運動を起こす。この種の運動は、カチオンとアニオンの結合によつて鉱物の生成を促進する。この条件のもとでは、鉱物は、不飽和、不混和溶液から生成されることは明らかである。このような溶液中のイオンは、自然電流の作用を蒙つて運動を起こすであろう。

F. V. Chukhrov, (1947年) N. I. Khitarov, L. A. Ivanova (1937年) は、ある一定の条件のもとでは輝水鉛鉱

Мокневский, В. А., Н. Н. Стулов, И. С. Цительман : О минералообразовании в природном электрическом поле, 3 аписки всесоюзного минералогического общества, ч. 85, No. 1, p. 39~48, 1956



第2図 断面地質

の浸出が顕著に現われることを確かめている。S. S. Smirnov (1936年) は“酸性度が上昇し、鉄、とくにカルシウムのモリブデン酸塩の生成がさまたげられると、モリブデンが移動する”と述べている。しかし Chukhrov (1947年) は次のようにいつている。モリブデンが酸化帯から運び出されるためには、強力な中和剤を欠如していることが主要な前提条件となる。

N. I. Khitarov, L. A. Ivanova および E. S. Usataya は、水と空気の存在条件の下で、酸性度・アルカリ度を変えてモリブデンの酸化度および溶解度の実験を行なった。そのデータによると、モリブデンの溶解度はきわめて低く、1 l 中に 0.1~1 mg である。しかし Usataya は実験データをもとにして、モリブデンの酸化、すなわち溶解がアルカリ媒質中で一層強力に行われると述べている。中性、酸性、弱アルカリ溶液中では、輝水鉛鉱上に被膜が形成され、輝水鉛鉱の酸化の進行が止まる。

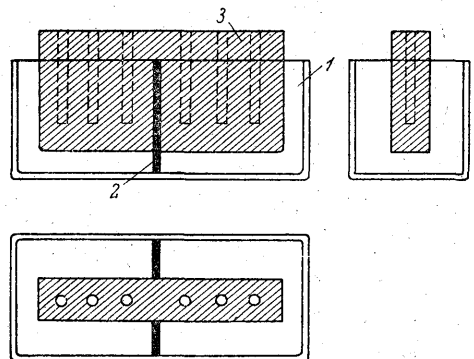
自然電流が鈹物の生成、とくに酸化帯における wulfenite の生成に及ぼす影響に関する仮説を検討するために、次の2方向の実験が行われた。

1) 実験室で自然電場を発生する条件を再現した。すなわち酸化、還元環境 (自然条件ならびに実験室条件下) にある炭質粘板岩中の電荷の分布状態を研究した。

2) 硫化物、とくに輝水鉛鉱および方鉛鉱の溶解度の実験研究を行うとともに、定電流に基づく電解過程で wulfenite を求める実験も行われた。

実験とその成績

第1実験 炭質粘板岩および石墨中における電流の発生を再現するために、多孔質物質からなる容器の中央に、まずエポナイト製の隔壁を設けた (第3図)。ついでその隔壁の一方の側に酸化剤 (KMnO₄),



第3図 電場の再現模型

1. 多孔質容器 2. 隔壁 3. 試料

他側に還元剤 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) を流し込み、炭質粘板岩試料、または多孔質石墨試料を、一方では酸化剤に、他方では還元剤に浸漬させた。たゞし試料の一部は溶液上に若干できるように懸垂したので、試料面の各点のポテンシャルを測定することができた。粘板岩中のポテンシャルは、試料中にあげられた孔を通じて測定した。

模型は水を充したタンク中に懸垂されたので、イオン交換が確保された。ポテンシャルの測定は、野外と同様にポテンシオメータを使用した。

炭質粘板岩面が測定された際に、酸化剤中に浸漬された試料には負のポテンシャルが現われた。しかしその試料の内部を測定すると正のポテンシャルを示した。

還元剤中に浸漬された試料 (炭質粘板岩) の部分では、ポテンシャルは正を示した。上述の模型 (自然の炭質粘板岩帯) の電場で認められた負のポテンシャル値は 100 mV であった。

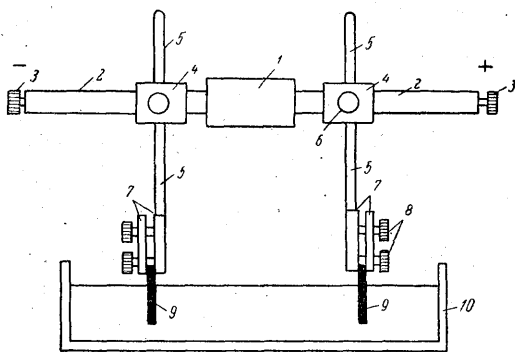
ボーリング孔中の炭質粘板岩の電位差を測定すると、負の値が認められることが報告されている。これは周辺岩石の側、酸化帯にある炭質岩石の表面には負の電位、炭質粘板岩内では正の電位のみがみられるという一般に認められている考え方と一致しない。模型を利用してこの問題を研究すると、粘板岩試料の内部の正電位が時間が経つとともに負電位に変わることが認められた。この変化の原因は肉眼でも認めることができる。すなわち試料が多孔質で、かつ割れ目が発達しているので、酸化剤は粘板岩の内部に滲透するが、負に荷電された酸化皮膜はその通路に残るからである。

このようにして実験的にもまた野外の観察によつても、炭質粘板岩中には、酸化、還元過程で発生する電場の存在するのが確かめられた。したがって粘板岩中でみられる負電位は、イオンが岩石中に集積するのに好ましい前提条件をつくる。この種条件が自然につくられるとカチオンとアニオンとは結合し、新鉱物が生成される。

第2実験 鉛と黄鉄鉱とからなる鉱石塊から、厚さ 5mm、面積約 5~6 cm² までの特有の電弧をつくり、鉛板と黄鉄鉱板とを交互に配列した。金属板と金属板との間には、カセイソーダ (KOH) で湿した濾紙を挿入した。電弧は 4 対の金属板 (全部で 8 個) からなり、この種電弧の金属板の末端間の電位差は 0.3V を示した (全電弧の抵抗 1,200 Ω)。この際に黄鉄鉱は方鉛鉱より正の電位差が大きい。そのほかに黄鉄鉱板と鉛板とを乾燥接触 (dry contact) で測定すると、接触が充分な場合だけ測定ができた。この場合の電位差は 0.3~0.4mV であった。この実験は次のことを示している。すなわち多種金属鉱体中では、自然電場が発生する条件 (factor) の 1 つは硫化鉱物自体の間に様々な接触状態が存在していることである。

電場における鉱物生成に関する実験

1) 電場における鉱物生成に関する研究 硫化物の溶解度と電解とによつて wulfenite を求めるために第 4 図の装置をつくつた。この装置は蓄電器、加減抵抗器、電流計および電解槽からなり、電極には主として鉛と輝水鉛鉱を使用し、ときには金属電極および炭素電極も用いた。導体と電極との両端間の接触をよくするために特殊の supporter を使用した。



第 4 図 鉱物の電解研究装置

1. エボナイト
2. 電極の水平 arm
3. clamp
4. 電極の縛り付け棒の可動シユウ
5. 電極の縛り付け棒
6. 縛り付け screw
7. 電極の fastner
8. 縛り付け screw
9. 鉱物電極
10. 電解槽

電解溶液としては 3% の硝酸ナトリウムの稀薄溶液を用いた。陽極には鉛板、陰極には輝水鉛鉱を使用し電流は 0.04A、電圧 2V であった。半時間経つと鉛電極上には白色沈澱物ができ始めた。12時間経つと輝水鉛鉱上には黒色の樹枝状物質が現われ、徐々に成長し、樹枝は 2cm に達した。実験後、この種樹枝状物質を濾過し、分離して蒸発させて求められた乾燥残渣には 0.1~0.3% のモリブテンを含んでいた (スペクトル分析による)。方鉛鉱上でできた白色沈澱物中にはスペクトルによつて 0.001% のモリブテンが含まれていた。この白色沈澱物を焙焼すると S が認められた。輝水鉛鉱上に生長した樹枝状物質を水洗し、乾燥させると暗灰色の物質中に白色結晶がみられたので、これと樹枝状物質とを X線解析した (求められた値は NaCl の補

第1表 樹枝状生成物の組成解析

No.	樹枝状産物			鉛 (標準)				水白鉛鋳 (標準)			
	II./II.	J	$d\alpha/n$	$d\beta/n$	J	$d\alpha/n$	$d\beta/n$	hkl	J	$d\alpha/n$	$d\beta/n$
1	1	4.46	4.04	—	—	—	—	—	2	4.42	4.01
2	2	4.24	3.84	—	—	—	—	—	2	4.24	3.84
3	1	3.96	3.59	—	—	—	—	—	1p	3.95	3.58
4	1	3.76	3.41	—	—	—	—	—	—	—	—
5	8	3.59	3.25	—	—	—	—	—	9	3.59	3.26
6	1	3.41	3.09	—	—	—	—	—	—	—	—
7	8	3.28	2.970	—	—	—	—	—	9	3.26	2.958
8	3	(3.14)	2.849	3	(3.158)	2.862	111 β	—	—	—	—
9	2	2.960	2.683	—	—	—	—	—	—	—	—
10	10	2.857	2.590	9	2.860	(2.592)	111	—	3	2.880	2.611
11	3	(2.727)	2.472	3	(2.738)	2.482	200 β	—	—	—	—
12	9	2.619	2.374	—	—	—	—	—	10	2.613	2.369
13	9	2.470	2.239	8	2.480	(2.248)	200	—	3	2.473	2.242
14	1	2.317	2.100	—	—	—	—	—	1p	2.310	2.094
15	4	2.228	2.020	—	—	—	—	—	6	2.216	2.009
16	3	2.097	1.900	—	—	—	—	—	4	2.073	1.879
17	4	2.041	1.850	—	—	—	—	—	5	2.042	1.819
18	3	1.926	1.746	3	(1.933)	1.752	220 β	—	3	1.924	1.744
19	3	1.879	1.703	—	—	—	—	—	2	1.877	1.701
20	4	1.851	1.677	—	—	—	—	—	6	1.851	1.677
21	8	1.747	1.583	9	1.753	(1.589)	220	—	—	—	—
22	4	1.696	1.538	—	—	—	—	—	7	1.692	1.534
23	4	1.641	1.488	4	(1.648)	1.494	311 β	—	1	1.635	1.482
24	3	1.609	1.459	—	—	—	—	—	1	1.610	1.459
25	4	1.578	1.430	2	(1.580)	1.432	222 β	—	5	1.580	1.432
26	3	1.528	1.385	—	—	—	—	—	4	1.528	1.412
27	9	1.488	1.349	10	1.494	(1.354)	311	—	1	1.482	1.343
28	1	1.466	1.328	—	—	—	—	—	—	—	—
29	1	1.440	1.305	—	—	—	—	—	1	1.444	1.309
30	5	1.424	1.290	5	1.430	(1.296)	222	—	—	—	—
31	1	1.384	1.255	—	—	—	—	—	1	1.381	1.252
32	1	1.355	1.228	1	(1.366)	1.238	400 β	—	1	1.353	1.226
33	1	1.339	1.213	—	—	—	—	—	1	1.338	1.213
34	3	1.308	1.185	—	—	—	—	—	4	1.307	1.185
35	3	1.290	1.170	—	—	—	—	—	2	1.290	1.170
36	4	1.247	1.131	4	(1.256)	1.138	331 β	—	4	1.250	1.133
37	4	1.234	1.119	4	1.238	(1.122)	400	—	—	—	—
38	4	1.213	1.100	4	(1.222)	1.108	420 β	—	2	1.213	1.099
39	5	1.198	1.086	—	—	—	—	—	5	1.199	1.087
40	3p	1.174	1.064	—	—	—	—	—	4p	1.174	1.065
41	1	1.154	1.046	—	—	—	—	—	—	—	—
42	8	1.133	1.027	10	1.138	(1.032)	331	—	3	1.128	1.023
43	1	1.117	1.013	2	(1.117)	1.012	422 β	—	2	1.118	1.014
44	8	1.104	1.000	10	1.108	(1.004)	420	—	—	—	—
45	2	1.091	0.989	—	—	—	—	—	3	1.089	0.987
46	1	1.075	0.975	—	—	—	—	—	2	1.073	0.973
47	1	1.048	0.950	—	—	—	—	—	1p	1.058	0.959
48	3p	1.034	0.937	—	—	—	—	—	4p	1.035	0.938

資 料

第2表 デバイ法による自然・人工水鉛鉛鉱の解析結果の対比

No. II./II.	自 然			人 工			
	<i>J</i>	$d\alpha/n$	$d\beta/n$	<i>hkl</i>	<i>J</i>	$d\alpha/n$	$d\beta/n$
1	2	4.89	4.43	101	1	4.94	4.48
2	4	(3.56)	3.23	103 β , 112 β	3	(3.58)	3.24
3	1	(3.33)	3.02	004 β	2	(3.33)	3.02
4	10	3.24	2.936	103, 112	10	3.24	2.936
5	5	3.02	2.741	004	7	3.03	2.748
6	6	2.717	2.463	200	6	2.709	2.455
7	1	2.638	2.391	104, 201	1	2.621	2.376
8	1	2.427	2.200	210	1	2.430	2.202
9	4	2.384	2.161	211, 114	4	2.379	2.156
10	1	(2.292)	2.078	213	1	2.292	2.078
11	4	(2.224)	2.016	204 β , 006 β	4	2.216	2.009
12	2	(2.113)	1.915	220 β	1	2.107	1.910
13	3	2.081	1.887	213	2	2.076	1.881
14	9	2.021	1.832	204, 006	9	2.019	1.830
15	3	(1.967)	1.783	301 β , 116 β	3	1.971	1.786
16	7	1.918	(1.739)	220	5	1.916	1.736
17	3	(1.820)	1.649	107 β , 303 β , 312 β	3	1.815	1.645
18	9	1.787	1.619	116, 301	10	1.787	1.619
19	1	1.714	1.554	215	1	1.712	1.551
20	10	1.652	1.497	303, 312, 107	10	1.649	1.495
21	7	1.622	1.470	224, 206	8	1.620	1.468
22	2	1.515	1.373	008	3	1.515	1.373
23	2	1.495	1.355	321, 314	2	1.492	1.352
24	2	1.456	1.319	108, 207	2	1.458	1.321
25	3	(1.442)	1.307	316 β , 411 β	3	1.439	1.301
26	2	1.408	1.276	118, 217	3	1.408	1.276
27	2	(1.379)	1.250	307 β , 413 β , 332 β	1	1.378	1.249
28	3	1.357	1.230	400	3	1.354	1.227
29	1	1.346	1.220	009, 306	1	1.334	1.209
30	7	1.321	1.197	208	7	1.322	1.198
31	9	1.308	1.186	316, 411	10	1.306	1.183
32	1p	1.277	1.158	830	3	1.276	1.156
33	7	1.251	1.134	332, 413, 307	7	1.250	1.133
34	7	1.237	1.122	404	7	1.236	1.121
35	7	1.211	1.098	00, 10, 420	7	1.211	1.098
36	7	1.187	1.075	228, 422	7	1.188	1.077
37	1	1.175	1.065	219, 334	1	1.177	1.067
38	8	1.154	1.046	415	8	1.156	1.047
39	1	1.135	1.029	327, 318	1	1.134	1.028
40	8	1.126	1.021	408, 424	8	1.125	1.020
41	1	1.112	1.008	407	1	1.114	1.010
42	2	(1.089)	0.988	3.1.11 β	3	1.091	0.989
43	8	1.079	0.978	309, 336, 501	7	1.080	0.979
44	9	1.048	0.950	512, 503	8	1.047	0.949
45	2	(1.037)	0.940	3.011 β , 419 β	2	1.037	0.940
46	5	1.009	0.915	408	6	1.011	0.916

正を行つた)。解析結果によると、鉛と多量の白鉛鉱 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ が含まれていた (第1表参照)。

以上の結果を検討するために、人工白鉛鉱のX線図を撮影し、第1表にみられるように対比する、実験で求められた産物中には白鉛鉱が含まれていることが確認された。鉛が黒色樹枝状物質に含まれているのは次のように説明できる。陰極 (輝水鉛鉱) 上に沈澱した鉛は、化学的にきわめて活性であつて、水洗後乾燥させると空気中の炭酸ガスを吸収し、白鉛鉱が生成される。このような実験を行うと、輝水鉛鉱と方鉛鉱とは、硝酸ナトリウムの稀薄溶液中で電解すると多量に溶解し、次で新しい不溶性物質が生成されることが確認される。

2) **Wulfenite** の生成実験 まず電解溶液として、種々の濃度 (0.1~1%) のモリブテン酸のアンモニウム塩をつくり、それに少量の硝酸 (1~5%) を附加して酸性化した。電流は 0.01~0.03A、電圧は 2~4V であつた。陽極には方鉛鉱、陰極には中和物質 (モリブテン) を使用した。方鉛鉱には淡黄色の皮殻が生成され、徐々に肥大するとともに、方鉛鉱の内部に拡大していつた。実験後12時間経つと、電解槽底にまた淡黄色の沈澱物が生成された。時間が経過するに従つて、方鉛鉱 (陽極) 上には、大きさ 0.5mm までの黄色の樹枝状結晶が成長した。

X線解析によるとこの種結晶、皮殻および沈澱物が wulfenite であることが確認された。第2表にはX線解析値が示されてある。

実験を繰り返したが同一結果が求められた。すなわち wulfenite は主として陽極側に生成され、方鉛鉱は wulfenite で交代されたような状態を示した。方鉛鉱上に生成された wulfenite の皮殻は粗粒、かつ脆弱で、電流の流れがさまたげられなかつたことが考えられる (実験中を通じて電流の流れはほぼ同一状態であつたことから推定される)。硝酸の役割は方鉛鉱の溶解を促進し、S を S^{-2} から S^0 へ転移することを容易にする。

同一組成と同一濃度の溶液中に方鉛鉱の結晶と破片とを入れると、電流は流れなかつた。2カ月をわいても方鉛鉱には本質的な変化がみられなかつた。

次に $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液に、硝酸の代りに硫酸を附加して酸性化した電解溶液では wulfenite が求められなかつた。

Wulfenite の成因について

Wulfenite の成因については次のことが考えられる。鉛の供給源方鉛鉱は炭質粘板岩中に賦存している。MoO₄ イオンは可溶性のモリブテン酸塩の型で、2次珪岩から構成されている山地帯から地表水によつて運ばれてきたことが推定される。さらにこの場合には、輝水鉛鉱の一部も wulfenite の生成箇所溶解した一分散状態で運ばれてくることが考えられる。輝水鉛鉱の溶解には硝酸塩が大きな影響を及ぼしたようである。硝酸ナトリウムが有機物質の腐敗で土壤中に生じることは知られている。V. V. Shcherbina は、酸化帯における鉱物生成には腐植酸が本質的な影響を及ぼすことを指摘している。この種酸類の作用については現在のところ十分に研究されていない。

土壤中に電流が流れている際には、輝水鉛鉱と方鉛鉱とは酸化され、溶解状態となり、 Pb^{+2} と MoO_4^{-2} イオンは電解影響のもとで、wulfenite を生じる。炭質粘板岩中を流れる電流は、すでに指摘したように小さいが、自然の状態では、この種電流が長期間にわたつて作用したことを考えに入れる必要がある。鉱物の溶解と生成とは、電流を媒介として発生したイオン交換を通じて行われたものである。

結 論

1) 自然条件のもとで発生した自然電場は、硫化物の酸化と溶解、したがつて酸化帯における2次鉱物の生成とに活発な作用を及ぼす。

2) 電場の影響のもとでは、硫化鉱物の変成と新鉱物の生成とは、濃度の低い溶液 (非可動性) から誘導される。電場の影響下のイオンの移動は、多くの鉱物生成過程、とくに電気化学的変成作用過程で生じる。電流はこの種変成過程の進行を著しく促進する (電流が流れていなければきわめて緩慢に行われる)。鉱物が電気化学的に生成される場合には、電解液の組成は大きな意味をもっている。