

石を育ててみませんか？

舟木冴子（大阪シニア自然大 学校 サークル「鉱物クラブ」）

はじめに

石を育てるといっても水や施肥は不要。しかし、種にする石は硫化鉄物が望ましい。この種の石は、温度や湿度の違い・他の元素との組み合わせ次第で多様な華（結晶）を咲かせる。

因みに、硫化鉄鉱床は、兵庫県では養父市の明延鉱山南谷鉱床と若杉鉱山の分布が知られ、紀伊半島では「紀の川市」の飯盛鉱山に産する。南谷鉱床は、舞鶴層群下部の緑色岩類中の層理面に胚胎する（兵庫県, 1961）が、飯盛鉱山は、三波川帯の飯盛緑色片岩上部層の層状含銅硫化鉄鉱床である。今回の試料は、三波川帯と御荷鉾帯に接する愛媛県大久喜鉱山（産総研「大久喜鉱山銅鉱床概査報告, 菊池 徹）産の層状含銅硫化鉄鉱（写真①）を使用した。

鉄の含水硫酸塩鉱物の理想化学組成は $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であらわされ、 $n=1, 4, 5, 6, 7$ の5種がよく知られる。*1 最多産は七水和物の緑礬で、主に黄鉄鉱 (FeS_2) や磁硫鉄鉱 (Fe_{1-x}S) などが酸化分解することで生じる。空气中で風解し易く、また酸化されて3価の鉄を生じ淡黄色の粉末に変化し易い。その過程で、鉄六水石 ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、シデロティル石 ($\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、ローゼン石 ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) に変じる（表1）。通常、結晶中の鉄イオンの一部は銅イオン等に置換されている。

（表1）

理想化学組成	和名	英名	結晶系
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ゾモルノク石	Szomolnokite	単斜
$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ローゼン石	Rozenite	単斜
$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	シデロティル石	Siderotil	三斜
$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	鉄六水石	Ferrohexahydrate	単斜
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	緑礬	Melanterite	単斜

この $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 系の鉱物は、風化の程度により水和分子の多寡、水酸基のあり方が変化し、随伴する他の元素（アルカリ金属や銅・亜鉛などの陽イオン類、塩素やフッ素などの陰イオン類）との反応で、種の細分化が可能である。先行研究として、1960年の Kubisz の報告が知られている。また、「地学研究 Oct~Dec, 1974」の谷口・南部・北村による「京都府富国鉱山産のローゼン石について」の報文、374頁の3-11行目「保存したローゼン石が吸湿し緑礬に変じた $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 」の記載は興味深い。

なお、ローゼン石については、「ローゼン石の産地の発見」（和歌山県立自然博物館館報第36号別冊（p. 47-51）石橋隆, 香山壽克, 小泉奈緒子, 小原正顕, 舟木冴子 2020）の報文、或いは第15回「共生の広場」の <https://www.hitohaku.jp/publication/book/kyousei15-p033.pdf> を参照して頂きたい。



写真① 層状含銅硫化鉄鉱（左右約10cm）

方法

1965年のEhlers and Stilesの報告では、ローゼン石の安定相は相対湿度70—80%未満、緑礬はより高い湿度条件下で安定とする。この先行研究に基づき、試料(写真①)を透明のプラスチック製容器(写真A)で湿度80%に保ち、2013年1月から2022年1月までの粗9年間、鉱物簇出のプロセスを観察した。

その1：緑礬の安定湿度の究明のため、(写真C)を用い、湿度85%~90%の環境設定をした。

その2：ゾモルノク石($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)析出の実験では、(写真C)を湿度50%の環境に静置した。

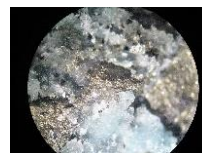
その3：2013年から2022年まで、湿度80%で管理した。



写真A



写真B



写真C

結果

その1：湿度80%では試料に変化は認められなかったが、湿度90%に封じた結果、緑礬の辺縁に溶解現象が生じた。

その2：湿度50%の環境で48時間静置した結果、乳白色を呈する鉱物(写真D)に変じた。



写真C (湿度80%)



写真D (湿度50%)

その3：ほぼ9年間、同一環境で静置したにも拘らず異相を示し、二次鉱物もローゼン石>緑礬(2016年)、緑礬>ローゼン石(2019年)、ローゼン石>>緑礬(2021年)に変化した。

考察

Ehlers and Stilesは「ローゼン石の安定相は相対湿度70—80%未満、緑礬はより高い湿度条件下で安定」と報告する。この「より高い湿度」を究明するため、その1を試みたが、直接測定では具体的な数値は得られなかった。従って、今回は上記報告の確認ということになる。また、その2で析出した鉱物は、現象の化学的側面から推定すればゾモルノク石($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の可能性が高い(X線粉末回析試験や組成の分析を行っていないため断定を避け、*²Sergey V. krivovichevの論文、及び「鉱物クラブ」の諸兄の助言を得て結論とした)。その3の経時変化は、下の写真②③④のとおり。同一条件での管理にも拘らず異相を表した石の「謎解き」は、次の機会に譲るが、今後の課題として、湿度80%—85%の精査や陰イオンの華も咲かせてみたい。なお、写真Cの緑礬は写真Bのローゼン石から生成させたものである。



写真② (2016年)



写真③ (2019年)



写真④ (2021年)



ローゼン石>緑礬
 $\times 40$

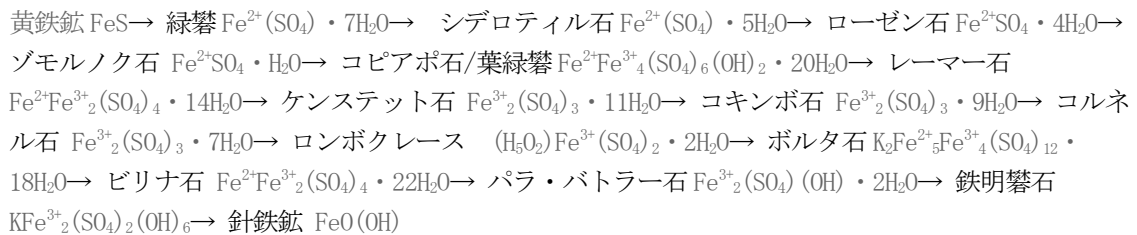


緑礬>ローゼン石
 $\times 40$



ローゼン石>>緑礬
 \times (左右1cm)

以下, 黄鉄鉱の分解に始まる鉄の水酸硫酸塩の風化過程を概観した*²Sergey V. krivovichev の論文のモデルケースを紹介する.



即ち、「初めは低い酸化状態（2価）の鉄の硫酸塩が水和物として現れ, 次第に水和の程度が下がる. 次いで一部が高い酸化状態（3価）を持った水和物が現れ, 3価の鉄のみの硫酸塩水和物が現れ, 先と同様に水和の程度が下がるが, 環境によっては再び2価の鉄への還元反応が起きることもある. このとき組成は複雑化し, 最終段階では水和による水分子との緩い結合は水酸基の形の強い結合に変わる」とする.

終わりに

人間のライフサイクルはせいぜい数十年, 私たちが体験できることは限られております. それに比べ地球の歴史を語る事ができる石. 地表から地下へ, 固体から液体へ, 液体から気体へと, 構成する元素で姿を変えながら今, 「石」という形で目の前に存在します. 山に出かけて鉱物を探すのも楽しいですが, コロナ禍の昨今, お部屋で「石」を育て, 華（結晶）を咲かせてみませんか. 自然界では石膏や苦灰石に見られる花卉状集合体あり, 自然銀などの樹枝状あり, 重晶石のような板状ありと様々な華が咲いております. この結晶の外形を決定するのは原子配列とされます. 如何でしょうか? 「石」を育てて原子配列を紐解いてみませんか. 「石」は, あなたに生い立ちを語ってくれることでしょう.

謝辞 公益財団法人「益富地学会館」藤原 卓先生, 「鉱物クラブ」の藤岡 弘先生, 井上保美代表, 市立西宮北部図書館の皆さま, 「六甲山自然案内人の会」の皆さま, ほか大勢の方に御指導・激励を賜りました. この場を借りて御礼を申し上げます.

補足*¹=mindat.orgの画像検索では, 緑礬 154: ローゼン石 50: ゴモルノク石 16: シデロテイル石 4: 鉄六水石 2例とする.

補足*²=Sergey V. krivovichevの論文は, 「Highlights in Mineralogical Crystallography」(Thomas Armbruster 編集) 2-6-1 Information and chemical reactions:oxidation of pyrite and the cascade of iron sulfate hydrates」から引用.

*顕微鏡=Carton 実体顕微鏡 SCC-LED・カメラ;CanonA590/OLYMPUS-Tough TG-5

参考資料=Thomas Armbruster 「Highlights in Mineralogical Crystallography」. <https://www.ne.jp/asahi/lapis/fluorite/gallery>. <https://www.asianprofile.wiki> (2021年12月閲). <https://www.gsj.jp/data/bull-gsj>. https://sgul.repo.nii.ac.jp/?action=repository_action... (2022年2月閲). 青木正博 (2021) 新版「鉱物分類図鑑」誠文堂新光社. 佐藤健太郎 (2019) 「すごい分子」BLUE BACKS. 下林典正・石橋隆 (2014) 「鉱物・宝石のすべてがわかる本」ナツメ社. 公益財団法人益富地学会館 藤原 卓 (2014) 「鉱物鑑定図鑑」白川書院. 松原聡・野呂輝雄 (2013) 「鉱物結晶図鑑」東海大学出版会. 松原聡 (2017) 「鉱物肉眼鑑定図鑑」秀和システム.