

# 堆積物中の二硫化鉄 (FeS<sub>2</sub>) 生成の物理化学的検討 —地質比較における生成条件・温度圧力条件の検討—

福岡県立八幡高等学校 山崎 晴香

## 研究の要旨

福岡県宗像市飛松に産する二硫化鉄の研究（参考文献1, 2, 3: 山崎晴香2004, 2005, 2006）をもとに、室内実験で二硫化鉄を生成し、堆積物中で二硫化鉄が生成するための条件を物理化学的な視点から検討した。

本研究では、堆積物中の化学変化を整理することと、堆積場所の堆積物や水深による圧力と二硫化鉄の生成の関係についての検討を中心に行った。

堆積物中の化学変化の整理は、2つの露頭の比較から、二硫化鉄の生成には2価の鉄イオンが必要で、2価の鉄イオンの生成にはアルカリ性の環境が不可欠であることを明らかにした。

堆積場所の堆積物や水深による圧力と二硫化鉄の生成の関係については、堆積場所の圧力が再現できるように実験装置を自作・改良し、数ヶ月を要して室内実験を行った。その結果、水深10m位までの範囲では、水圧が大きいほど二硫化鉄の生成に適することが明らかになった。

## 1. はじめに+

2004年～2006年に、二硫化鉄について野外観察や実験を通して研究を行い、二硫化鉄の生成についての認識を得た。その成果をそのまま終わらせるのではなく、何かに役立つ形にできればと考えた。

近年、レアメタルなど、世界中で資源の争奪が起きてきている。私は、わが国は資源に乏しいので、堆積物中における物質の生成の研究が発展すれば、資源の人工的生成方法や技術が確立でき、日本の国益につながると考えている。

そこで、堆積物中で起きている物質が生成される現象を物理化学的な視点で研究に取り組んだ。

ここでは、二硫化鉄の生成条件を研究対象として、野外観察や実験による地層の比較や自作実験装置による数ヶ月にわたる室内実験を行い、化学変化を整理し、化学変化や温度・圧力条件を見積もることを目的とした。

## 2. 堆積物中の化学変化

### (1) 地層の比較

福岡県宗像市飛松（A地点：33° 48' 43.03" N, 130° 31' 11.91 E）の地層と、福岡県北九州市八幡西区千代（B地点：33° 48' 31.12" N, 130° 44' 42.63" E）の地層を野外観察を通して比較した。（表1, 図1, 図2参照）

|          |                   | A地点 | B地点 |
|----------|-------------------|-----|-----|
| 地層<br>状態 | 火山灰が変質してできた粘土質の地層 | ある  | ない  |
|          | 石炭層               | ある  | ある  |
|          | 赤褐色の泥の地層          | ある  | ある  |
| 生成物      | 球状の二硫化鉄           | ある  | ない  |

表1. 露頭の地層比較

両地点の共通点は、新生代古第三紀（約3500万年前～約4000万年前）の宗像層群相原層に属する地層（参考文献4参照）で、石炭層、赤褐色の泥の地層がある。相違点は、A地点の地層には火山灰が変質してできた粘土層はあるが、B地点の地層にはない。また、A地点の地層に二硫化鉄は確認できるが、B地点の地層には確認できないことである。



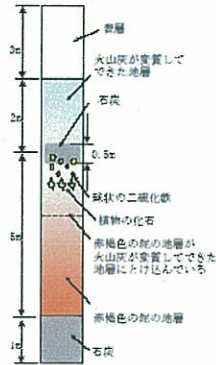


図1. A地点の露頭と柱状図

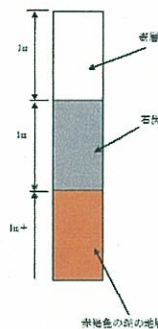
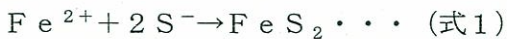


図2. B地点の露頭と柱状図

(2) 堆積物の化学的性質

①鉄について

赤褐色の泥の地層があるということは、鉄イオン ( $Fe^{2+}$  または  $Fe^{3+}$ ) があると考えられる。また、二硫化鉄の生成反応は (式1) で示される。



従って二硫化鉄が確認できる堆積物中には、その土壌には2価の鉄イオンが痕跡として存在

すると考えられる。A地点とB地点で採取された赤褐色の泥の地層の土壌2gを、蒸留水10mLと1mol/Lに調整した塩酸10mLに溶かして30分放置して上澄みを取り出し、それぞれに1mol/Lに調整したヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) およびヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) を加えて反応させ、鉄イオンの存在を確認した。実験結果をまとめると以下の表のようになる。

| サンプル            | A地点    |        | B地点     |        |
|-----------------|--------|--------|---------|--------|
|                 | 蒸留水    | 塩酸     | 蒸留水     | 塩酸     |
| ヘキサノ鉄(II)酸カリウム  | 反応なし   | 濃い青の沈殿 | 反応なし    | 濃い青の沈殿 |
| ヘキサノ鉄(III)酸カリウム | 薄い青の沈殿 | 青の沈殿   | 反応なし    | 反応なし   |
| $Fe^{3+}$       | 存在している |        | 存在している  |        |
| $Fe^{2+}$       | 存在している |        | 存在していない |        |

A地点の露頭の土壌には、2価の鉄イオン ( $Fe^{2+}$ ) だけでなく、3価の鉄イオン ( $Fe^{3+}$ ) も存在していることが分かった。ただし二硫化鉄の生成に関係するのは、2価の鉄イオン ( $Fe^{2+}$ ) である。

B地点の露頭の土壌には、3価の鉄イオン ( $Fe^{3+}$ ) はあるが、2価の鉄イオン ( $Fe^{2+}$ ) は存在しない。2価の鉄イオン ( $Fe^{2+}$ ) が無いということは、二硫化鉄が生成した可能性はないといえる。

②硫黄について

参考文献6より、一般的な石炭には、硫黄 (S) が0.5~12%含まれているとわかっている。石炭層から赤褐色の泥の地層中に硫黄が拡散したと考えられる。

赤褐色の泥の地層中に硫黄が存在しているかどうかを確認した。A地点とB地点で採取された赤褐色の泥の地層の土壌2gを、1mol/L



に調整した塩酸 10 mL に溶かして 24 時間放置し、上澄みをプレパラートに滴下した。塩酸を蒸発させた後、残った結晶を生物顕微鏡 (×50) で確認した。A 地点と B 地点で採取された赤褐色の泥の地層の土壌には、共に硫黄であると考えられる黄色の針状結晶が確認された。

(図 3)

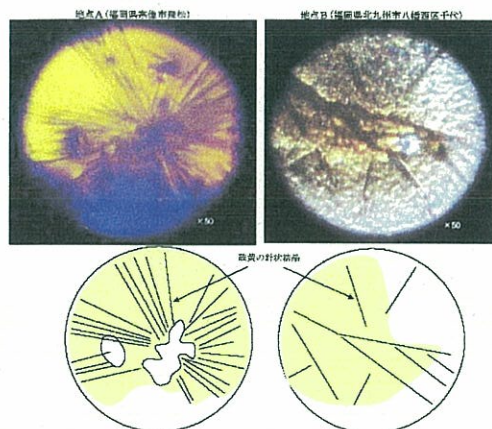


図 3. A 地点と B 地点の硫黄の確認結果

### (3) 考察

A 地点と B 地点の地層の比較と堆積物の化学的性質を合わせて考えると、B 地点に火山灰が変質してできた粘土層がないことと二硫化鉄が確認されないこと、2 価の鉄イオンがないことが密接に関係するようだ。

はじめは両地点には、2 価の鉄も 3 価の鉄も同じように存在したはずだ。どうして、B 地点から 2 価の鉄がなくなったのかは、はっきりしないが、両地点とも同じように 2 価の鉄が減少したと仮定すると、相対的に A 地点には、B 地点よりもかなり多くの 2 価の鉄が存在したことになる。

どうしてそのようになったのかを考えると、参考文献 2 (山崎晴香 2005) によれば、火山灰が変質してできた粘土層によるアルカリ性の環境が二硫化鉄の生成に不可欠ということが分かっている。2 価の鉄イオンの生成にはアルカリ性の環境が不可欠であることが考えられる。

### 3. 堆積物中の二硫化鉄生成の温度・圧力条件

#### (1) 予備実験～針状化生成段階の検討

二硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) の生成は、2 価の鉄イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ ) と硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) の溶け込んだ海水中の硫黄 (S) が反応して硫化鉄 ( $\text{FeS}$ ) が生じる段階と、硫化鉄 ( $\text{FeS}$ ) と硫黄 (S) が反応して二硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) が生成する 2 段階反応である。どちらの反応段階で針状化したかを確認することが、ねらい・目的である。

針状化のためには自由に成長できる環境が必要のため、培地は寒天とした。

1. pH 14 の水酸化ナトリウム水溶液 50 mL に、A 地点で採取した球状の二硫化鉄 50 g を入れて 1 週間放置し、硫黄 (S) を抽出する。
2. 放置環境として 50 mL の容器に、以下のものを入れて準備する。
 

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| ・蒸留水                     | 10 mL |
| ・pH 14 の水酸化ナトリウム水溶液      | 10 mL |
| ・硫酸第一鉄水溶液 0.25 mol/L     | 10 mL |
| ・硫黄抽出液 (1 を 10 倍に希釈したもの) | 10 mL |
3. 硫酸第一鉄水溶液 0.25 mol/L に、適量の寒天を加えて湯煎し、融け込ませる。
4. 硫酸第一鉄を含む寒天を注射器で吸い取り、プレパラートに滴下する。
5. 寒天培地に対して、核としての約 1 mm 角の石炭を乗せる。
6. 石炭に対して、硫黄抽出液を滴下する。
7. 再度、寒天培地を滴下し、石炭と硫黄抽出液の部分に封をする。
8. 放置環境液中に水没させ、空気との直接接触を絶った状態とする。
9. その状態で放置し、硫化鉄の生成状態を確認する。



上記の実験の結果、黒い硫化鉄 (FeS) の部分が同心円状に広がっていることは確認されたが、針状の結晶は確認されなかった。

図4は放置1週間後の写真である。



図4. 予備実験：放置1週間後の写真

### § 考察・まとめ

硫化鉄の生成において、針状や六面体などの結晶となることは確認されなかった。硫化鉄と硫黄が反応して二硫化鉄が生成する段階で、針状化したと考えることにする。

結晶を自由に成長させるために準備した寒天培地は、液中でバラバラになってしまい試験の続行は不可能となった。酸素を遮断するために液中加入することを考えたが、ごく浅い水深しか作り出すことはできず、狙いであった酸素を遮断した反応環境を作り出すというのは難しく思われ、球状の二硫化鉄の再現に対して、別の実験方法を考えることとした。

### (2) 実験1～通常環境における二硫化鉄生成の検討

二硫化鉄の生成には、高温・高圧・酸素遮断環境が必要とされている。その環境を直ぐに実現するのは難しいと考え、先ず常温・常圧・大気中での再現実験を行うことをねらい・目的とした。

今まで考察してきた球状の二硫化鉄の生成メカニズムに従って再現実験を行うに先立ち、準備を行う。

### § 核の準備

A地点に産する球状の黄鉄鉱の核は石炭を含

むものがあることから、A地点で採取した石炭を準備した。実験には純粋な硫黄も使用するべきだと考え、石膏に硫黄を混ぜて核を作ることとした。第50回日本学生科学賞中央審査の際に、「大きな核だと、成長した後は球にしかない」という指摘を受けたことに配慮し、大きさを約1mm, 3mm, 5mm, 8mmのものを準備した。石膏の核に加える硫黄の比率は、一般的な石炭に含まれる硫黄の量が0.5～1.2%であるが、A地点の石炭は硫黄が表面に析出するぐらい量が多いことから重量比20%とした。

### § 溶液の準備

濃度的な条件はよく分かっていない。しかし事前に実施した予備試験において、石膏の核の周囲に硫化鉄の生成を確認することができた1mol/Lの溶液を使用することとし、以下の方法で溶液を準備した。

溶液は硫化鉄の状態とする。2価の鉄イオン (Fe<sup>2+</sup>) と、硫化水素 (H<sub>2</sub>S) が溶け込んだ水が反応して、硫化鉄 (FeS) の海であったと考えられているためである。

1. 鉄粉4gと硫黄1gを乳鉢で混ぜて試験管に入れる。重量比で完全に化学反応すると考えた。
2. 試験管に入れた試料の上部をガスで加熱し、反応させる。加熱は試料が赤熱するまで実施し、冷却を待つ。
3. 試験管に適量の塩酸を入れ、発生したガスを200mLの蒸留水中に溶け込ませる。
4. 硫酸第一鉄30.4gを、4項の蒸留水200mLに混ぜる。
5. pHを測定(4.4)し、pH14となるまで水酸化ナトリウムを混ぜて攪拌する
6. 溶液中の酸素を吸収すると考え、携帯カイロ中の触媒入り鉄粉を10g加える。
7. 硫化鉄を沈殿させる。



## § 実験の方法

溶液を50 mLずつ取り分けて試験管に入れ、各々以下のものを混ぜて培地とする。添加した①～④の配合割合は、参考文献1から3の混合比を採用した。

①ポリビニールアルコール (PVA) 7.5 mL  
～参考文献3で良好な性質を確認したため。

②長崎県雲仙普賢岳の火山灰 20 g  
～古第三紀の堆積状態に近いと考えられるため。

③福岡県北九州市小倉南区紫川河床土壌 20 g  
～古第三紀の堆積状態に近いと考えられるため。

④A地点の火山灰が変質してできた粘土質の地層 20 g  
～針状成長に適していると考えられるため。

各々から25 mL取り出し、次に核を入れる。大気開放したものと、酸素の侵入を防止するためにゴム栓でふたをしたものを準備する。

## § 実験の結果

約2週間後 試験管の内部に色ムラがあることを発見した。核を中心として、同心円状に硫化鉄と考えられる黒色の分布が確認された。

1ヵ月後 試験管の内部に金色の斑点があることを発見した。発生の状態にムラはなく、ほぼ一様に発生していた。(図5)

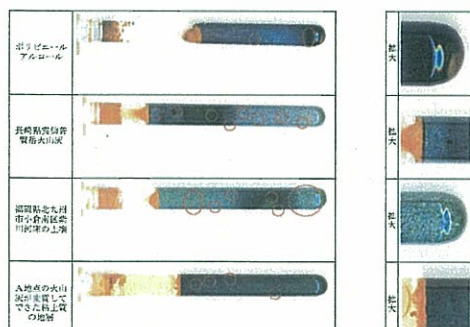


図5. 実験1：1ヵ月後の確認結果

## § 実験のまとめ・考察

核には硫黄が存在するため、『未反応の鉄イオンと核からにじみ出た硫黄が反応』したか、『硫化鉄が核に集合』しているか、のどちらかであると考えられる。

金色の斑点の発生箇所にムラはない。長崎県雲仙普賢岳の火山灰、福岡県北九州市小倉南区紫川河床の土壌、A地点の火山灰が変質してできた粘土質の地層を混ぜたものには、金色に見えるものとして鉱物の雲母などが混ざっていた可能性もある。しかし完全に化学薬品のみの混合であるポリビニールアルコールの試験管には金色の結晶は混在していないはずであり、二硫化鉄が生成したと考えるのが最も妥当であると考えた。

ただし以降の進展はなかった。ゴム栓では酸素の遮断に限界があると判断し、ここで実験を中止した。圧力を加える方法と、酸素の進入を食い止める方法が必要と考え、実験2を計画した。

## (3) 自作実験装置

球状の二硫化鉄が産出するA地点は、火山性の温度が加わった場所ではないことが地質図から分かっている。温度条件は高温にしなくても、圧力を加えることと、酸素の遮断は再現には不可避と考え、再現実験を行うこととした。

## § 実験方法

堆積当時を海岸付近の浅い海底と考え、水深を0.1 m, 1 m, 10 mと仮定した。土壌の比重は、堆積当時と類似環境と考えられる福岡県北九州市小倉南区紫川の土壌比重  $2 \text{ g/cm}^3$  とした。ピストン式の圧力容器(断面積  $1 \text{ cm}^2$ ) に対して、各々20 g, 200 g, 2000 gの荷重を加えることとした。

$$W[\text{kg}] = \rho [\text{g/cm}^3] A [\text{cm}^2] H [\text{m}] \times 10^{-1}$$

$$p [\text{pa}] = W[\text{kg}] g [\text{m/s}^2] / A [\text{cm}^2]$$

ピストン式圧力容器で、黄銅製のシリンダーをピストンで押し込む。シリンダーにはOリングを入れ、両側をエンドプレートで挟み、3ピストンを1セットとした。したがって1セットにかかる荷重は60 g, 600 g, 6000 gである。それを示す構造図が、図6である。



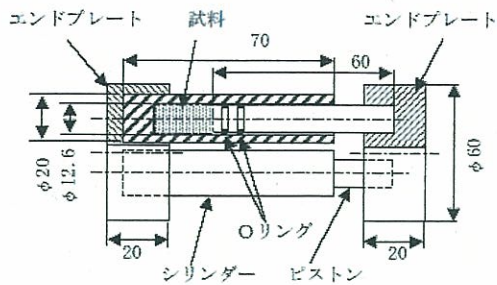


図6. 実験装置の構造図

また、反応熱の発生が予想されるため、発泡スチロールで断熱した。圧力については、ダンベルを使って圧力を加えた。それを示す写真が、図7である。



図7. 実験状態

#### (4) 実験2～加圧・脱酸素環境における二硫化鉄生成の検討

##### § 実験準備

参考文献13より、球状の二硫化鉄が生成した環境は、海岸付近の浅い海底と考えられる。土壌重量による圧力がかかっていたと考えられるため、ピストン式圧力容器(断面積1cm<sup>2</sup>)を用意し、重量で圧力を加えることとした。注射器の構造であれば、負荷を変えて複数の水深条件を作ることができ、何より外気からの遮断が容易と考えたからである。培地は最も実際の状態に近いと考え、A地点の火山灰が変質してできた粘土質の地層を採用することにした。

##### § 反応熱の測定方法

硫化鉄(FeS)の生成は発熱反応である。硫化鉄から二硫化鉄(FeS<sub>2</sub>)が生成する反応も発熱反応であり、反応熱の発生が測定でき

るのではないかと考えた。断熱材に小さな穴を開け、ちょうど試料が入っている部分を熱伝対温度計で24時間おきに測定した。反応が進行している限り、シリンダーの温度は室温よりも高いはずである。

実験開始当初は明らかな温度変化が確認され、硫化鉄の生成が発熱反応であることを確認した。徐々に発熱は小さくなり、測定誤差との区別がつかなくなったが、発熱が所定期間続いている可能性は高いと考えた。傾向的には水深が深い状態ほど、発熱量が大きいようである。実験開始から2ヶ月を越えてから、まったく温度上昇が確認されなくなった。反応が終了した、又は反応の段階が変化したことが考えた。(図8)

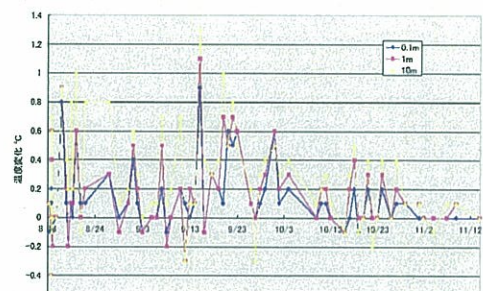


図8. 実験2: 反応熱の確認結果

##### § 実験結果

圧力容器に入っていた試料を4ヵ月後に取り出し、状態とpHを確認した。目視確認の結果以下のような結果になった。

- 0.1m 二硫化鉄ではないかと考えられる小さな塊が少量ある。
- 1m 二硫化鉄ではないかと考えられる小さな塊が複数ある。
- 10m 二硫化鉄ではないかと考えられる小さな塊が複数ある。黒味がかかった黄土色である。

目視確認の結果だけで、二硫化鉄が生成していると結論付けることはできないが、水深が深い条件になるほど二硫化鉄と考えられる塊の数が增多ることが図9のように確認された。



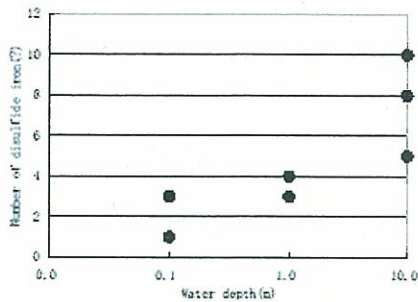


図9. 実験2：水深と二硫化鉄数の関係

全てのサンプル共に、双眼実体顕微鏡で観察したところ、硫黄を混ぜて作った石膏の核表面に黒色の硫化鉄が生成した。硫黄を混ぜた石膏の核からは、水深10m相当のサンプル3試料中の2個で、エッジを有する結晶が生成していることを確認した。濡れた状態に加え、乾燥した状態でもエッジを有する結晶が生成していることを確認することができた。石炭片の核からは、水深10m相当のサンプル3試料中の1個で、エッジを有する結晶が生成していることを確認した。最もエッジが明確な試料3（石膏核）の双眼実体顕微鏡写真が、図10である。

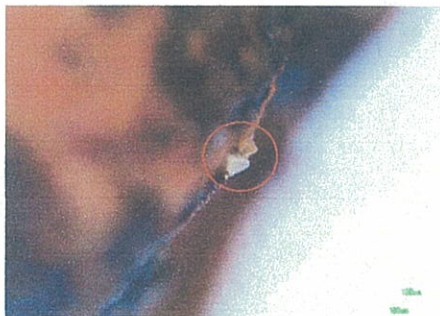


図10. 実験2：石膏核の双眼実体顕微鏡写真

pHについてもBTB試験紙で確認した。その結果、pH14の強アルカリ性に調整して実験を開始したが、4ヵ月後の試料はpH6.4～6.8（弱アルカリ性～中性）に変化した。

#### (5) 自作実験装置の改良

実験2の方法では、培地に酸素球着用として携帯用カイロ中の触媒（鉄粉と塩化ナトリウム）を添加したが、外部からの侵入を吸収し続けることはできなかった。これでは結晶成長を

続伸させることは難しいと考え、実験方法を変更し、外部からの酸素侵入を防止することである。

外部からの酸素侵入を防止するため、ふとん圧縮袋を使用することにした。これなら長期間酸素を遮断できると考えられる。

外部からの酸素侵入を防止するため、酸素吸引用の携帯用カイロ中の触媒と、ふとん圧縮袋との組み合わせで再度実験した。その他の条件は全て実験2と同じである。酸素進入防止効果は、酸素検知管を使用して24時間後の酸素濃度で確認した。大気中の酸素濃度は23%であるのに対して、ふとん圧縮袋の酸素濃度は13%に減少していた。

図11は、実験3の実施状態を示す写真である。



図11. 実験装置の改良

#### (6) 実験3～加圧・改良脱酸素環境における二硫化鉄生成の検討

##### § 実験結果

実験2と同じく4ヶ月後に、圧力容器に入っていた試料を取り出し、状態とpHを確認した。目視確認の結果以下のような結果になった。

- 0.1m 黒色というより、黒味がかかった黄土色である。
- 1m 黒色というより、黒味がかかった黄土色である。
- 10m 黒色というより、黒味がかかった黄土色である。最も黄土色である。

目視確認の結果だけで、二硫化鉄が生成して



いると結論付けることはできない。

双眼実体顕微鏡にて確認の結果、実験2と比較した時に、全体的な色は明らかに黄土色が強く、微細な二硫化鉄が分布していると考えられる。石炭の核から、明確に結晶の角と考えられる金属光沢の成長を確認した。培地の中で、核から結晶体が成長していくことを実証することができたと考える。

しかし、針状化の確認はできなかった。理由としては、圧力容器の断面積が小さく濃度に差が無いため、成長を行うのではなく、あらゆる部分で二硫化鉄が分散して生成したのではないかと考える。それを裏付けるように、取り出した試料に色むらは無かった。最もエッジが明確な試料1（石炭核）の双眼実体顕微鏡写真が図12である。



図12. 実験3：石炭核の双眼実体顕微鏡写真

酸素を遮断した結果として強いアルカリ性が保たれていることから、酸性に変化した現象は実験2で考察した二硫化鉄の酸化による硫酸の発生であることが確認された。ふとん圧縮袋を空けると、酸素吸引用の携帯用カイロが再び発熱を開始したことから、それなりに酸素遮断効果はあったと考えられるが、やはりpHは低下しており、これ以上の酸素遮断性能とするには自作できるレベルでは難しいと考える。

#### (7) 考察

- ①目視確認で二硫化鉄と考えられる金色の粒を確認した。その数は水深が深いほど多い。
- ②双眼実体顕微鏡観察の結果、水深1m・10

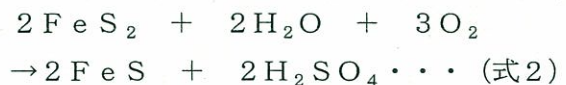
m相当のサンプルでエッジを有する結晶であることが分かった。

- ③二硫化鉄と推定される粒の数は、水深条件が深いほど増加している。二硫化鉄の生成には圧力が影響していると考えられる。
- ④硫黄を混ぜた石膏と石炭の核共に、結晶体が生成していた。

～双眼実体顕微鏡の観察によって、核からエッジを有する結晶が生成していることを確認したが、サイズは小さかった。硫化鉄は不定形であり、エッジを有する結晶ではない。核は、石膏を丸く削ったり、石炭片をカッターで切り出しただけのものである。エッジを有する結晶が生成しているということは、硫黄を混ぜて作った石膏の核、および石炭の核から、二硫化鉄の結晶が生成したと考えられる。しかし明確に球状化しているといえる状態ではない。

- ⑤当初pH1.4からスタートした培地は、pH6程度まで酸性化した。酸素による二硫化鉄の崩壊で硫酸が生成したと考えられる。

～参考文献3（山崎晴香，2006）において、A地点で採取された球状の二硫化鉄が空気中で崩壊したときに、硫酸（ $H_2SO_4$ ）を生じるが報告されている。今回のpHが大きく変化した理由も、同じ現象であることが考えられる。



以上より、予想通り二硫化鉄は核から生成したものと結論付けた。

#### 4. 結論・まとめ

今回の研究では、A地点の球状の二硫化鉄（ $FeS_2$ ）を実験室で生成することに取り組むことで、堆積物中で二硫化鉄が生成するための条件について物理化学的な考察を行った結果、以下の事項が判明した。



- ①自然界に存在する鉄と硫黄によって二硫化鉄は容易に生成する。
- ②そのために必要な環境は、アルカリ性の雰囲気と酸素の遮断である。
- ③A地点（福岡県宗像市飛松）において、アルカリ性の環境と酸素の遮断は共に、火山灰によってもたらされた。
- ④二硫化鉄の生成は一段階目の硫化鉄（FeS）を生じる反応と、硫化鉄から二硫化鉄を生成する二段階反応である。針状化は硫化鉄から二硫化鉄を生成する時に発生している。
- ⑤二硫化鉄の生成は発熱反応であり、その発熱現象を温度変化で確認した。
- ⑥二硫化鉄には、低温で生成する白鉄鉱（Marcasite）と、大気圧では450℃以上の高温で生成する黄鉄鉱（Pyrite）の状態がある。A地点で産出するのは白鉄鉱である。
- ⑦白鉄鉱は斜方晶、黄鉄鉱は等軸晶という結晶構造の違いがある。白鉄鉱は酸素がある環境では硫酸を生じながら崩壊する。実験で生成を再現させた白鉄鉱も硫酸を生じながら崩壊し、アルカリ性の培地を酸性に変化させた。
- ⑧酸素を遮断すると、白鉄鉱は崩壊して硫酸を生じることがない。A地点は、地表から深い部分で生成したのではないにしても、それなりの厚さの火山灰が地表を覆い、長期間酸素を遮断していたと考えられる。
- ⑨核から二硫化鉄が生成することは確認されたが、その成長メカニズムはわからないままである。成長する方向性を示す濃度勾配が必要ではないかと記載したが、詳細はわからない。

## 5. おわりに

我々の生活にとって資源は欠かすことができない重要な物質である。近年、レアメタルなど、世界中で資源の争奪が起きてきている。しかし、自然に産するさまざまな資源は、容易に生成するものではなく、人工的に生成することも非常

に難しいと考える。

資源は、非常に長い時間を要して自然の中で生成されたもので、我々がこうしている瞬間にもさまざまな化学変化が進行し、いろいろな物質が生成されている。

そこで、自然の中で進行している資源を生成する自然現象、化学変化に着目し、そのメカニズムを明らかにしていくことは、ひょっとしたら、資源を人工的に生成することを可能にするかもしれない。

本研究は、前述の視点に立って、堆積物中に生成する二硫化鉄についての化学変化を整理し、化学変化や温度・圧力条件を明らかにすることを試み、成果をあげることができた。ここでは、二硫化鉄を研究対象としたが、多くの有用資源を対象とした研究が発展し、人工的な生成方法や技術が確立し、資源に乏しいわが国の大きな国益につながることを願う。

本研究は、ここで一端終わりにするが、先に述べた大きな目標に向けて、研究を発展させるために、私自身、大学を目指して努力し、その後、再び研究に挑戦したい。

## 補足. 雲仙普賢岳における火山灰について

参考文献2より、火山灰のpHは火山によって異なることがわかっている。調査した火山灰5種類の中で唯一のアルカリ性の火山灰であったのが、長崎県雲仙普賢岳の火山灰である。

火山灰がアルカリ性であるか再確認する、再現実験に使用できる強アルカリ性の火山灰があるか？をねらい・目的とし、調査を行った。

## § 考察・まとめ

予想に反し、参考文献2で確認したpHが10というアルカリ性火山灰であったのに対して、今回の採取ではpHが5.4と弱酸性であった。この原因は、火山灰に含まれる水溶性アルカリ性成分（カルシウムCa、マグネシウムMg、カリウムK、ナトリウムNaなど）が雨によって流



出することで、酸性になるということを参考文献7によって明らかに出来た。また参考文献7を紹介いただいた九州沖縄農業研究センター研究管理監 山田一郎先生より、『降灰直後は採取地の火山灰はアルカリ性であった』こと、また『土壌に鉄分が含まれると降灰によって酸素が遮断された状態では二硫化鉄を生成することがあり、その二硫化鉄が空気と接して酸化するとき硫酸を生じて農産物に被害を与えることがある』という助言をいただいた。この助言からも、球状の二硫化鉄の生成にアルカリ性の火山灰が必要という報告をより裏付けるものとなった。

なお当初は長崎県雲仙普賢岳の火山灰を球状の二硫化鉄の再現実験に使用しようと考えていたが、実験に利用することは不可能となったため、培地をアルカリ性にしたいときは、化学的な合成物である水酸化ナトリウム (NaOH) によって補正することとした。

補足. 二硫化鉄について 〈黄鉄鉱(Pyrite)と白鉄鉱(Marcasite)〉

二硫化鉄には、結晶構造の違う2種類の鉱物があることが分かった。黄鉄鉱(Pyrite)が等軸晶であるのに対して、白鉄鉱(Marcasite)は斜方晶である。参考文献13より、白鉄鉱は不安定で、大気圧では450℃以上になると、急激に黄鉄鉱に変化するという事も分かった。

A地点の堆積環境は火山活動によって熱変成を受けたものではなく、堆積当時の温度環境が450℃以上であったとは考え難い。上記のことを裏付けるように、私がスカルン鉱山跡で採取した熱変成で生成したサンプルがいつまでも光沢を失わないのに対し、A地点で採取したものは、地中から採取した時は光沢があっても数ヶ月で崩壊してしまう。今回の実験も、実際には同質異像の白鉄鉱が生成し、それが崩壊したのだと考える。

## 参考文献

1. 山崎晴香：黄鉄鉱の研究～宗像市飛松に産する球状の黄鉄鉱の生成メカニズムの考察～, 2004年
2. 山崎晴香：球状の黄鉄鉱の研究PART2～宗像市飛松に産する球状の黄鉄鉱の生成メカニズムの解明—理科室にて球状の黄鉄鉱を生成させよう！！～, 2005年
3. 山崎晴香：球状の黄鉄鉱の研究 PART3～球状に結晶が成長する過程・メカニズムの解明～, 2006年
4. 宗像市史編集委員会編：宗像市史通史編 第一巻, 140-155, 1997年
5. 唐木田芳文 監修：福岡県地学のガイド～福岡県の地質とそのおいたち, 2004年
6. 牧野尚夫：石炭の特徴・性状, 電中研レビューNo. 46
7. 火山灰土 (日本土壌肥料学会編、シンポジウムシリーズ、昭和58年、博友社)
8. 粘土の科学  
<http://clayman.info/>
9. 鬼形正伸：ベントナイトの特性とその応用  
<http://wwwsoc.nii.ac.jp/cssj2/seminar1/section23/text.html>
10. 山本喜一：ベントナイトのチキソトロピー,  
<http://www10.plala.or.jp/naruhodokagaku/myexp/thixot.htm>
11. 平朝彦：地球のダイナミクス, 282-284, 2001年
12. 財団法人 石炭エネルギーセンター編：石炭のできるまで  
<http://www.jcoal.or.jp/cucoal/index.html>
13. 木村敏雄：日本列島—その形成に至るまで 第三巻(上), 1000-1122, 昭和58年
14. 木下亀城 他：岩石鉱物, 1-50, 1995年
15. 地学団体研究会編：新地学教育講座 3. 鉱物～粘土鉱物の観察, 1979年