



馬門石（まかどいし）はなぜ赤い？

～鉄の酸化か？鉄サビについて調べる～

熊本県立宇土高等学校 1年 村上聖真 米田直人 西川幸輝 吉田大暉



【研究概要】

- A 馬門石と阿蘇溶結凝灰岩の性質の違いを調べる
阿蘇溶結凝灰岩は馬門石と比べ、一軸圧縮強度が2.5倍ほどあり、硬い。また、阿蘇溶結凝灰岩と馬門石では組織や磁鉄鉱の量が違った。
- B 鉄クギを用いて鉄サビを生成する
鉄サビを作るために様々な溶液に鉄クギをつけたり出したりして実験を行った。赤サビについては「食塩水>水道水>食塩>空気」の順に多く赤サビと黒サビは食塩水の濃度が「3% > 5% > 1% > 10% > 26%」の順でできやすかった。
- C 鉄粉とFe₂O₃粉末を加熱して性質を調べる
馬門石との性質を比較するために鉄粉とFe₂O₃粉末を加熱した。Fe₂O₃を加熱すると加熱中は黒色に、加熱後は加熱前と同じような赤色だった。鉄粉は完全燃焼の火、アルミで包んで加熱すると前者は塩酸に激しく反応し溶液は薄い黄緑色に、後者は塩酸に反応し溶液は濃い黄緑色となった。
- D 馬門石と阿蘇溶結凝灰岩の色の違いの原因を調べる
馬門石の粉末を加熱した際にもFe₂O₃と同じように加熱中は黒色、加熱後は赤色に戻る反応がみられた。また、馬門石でも酸化鉄(III)と同じように溶液の色が黄色であった。これらのことから、阿蘇溶結凝灰岩の黒色は「磁鉄鉱」、馬門石の赤色は、Fe₂O₃もしくはFeO(OH)によるものではないか。

1 はじめに～馬門石とは何か～

- (1) 馬門石について
・主に宇土市網津町馬門地区で主に江戸時代から昭和にかけて採掘されていた約9万年前の阿蘇山噴火によってできた阿蘇溶結凝灰岩である。
- (2) 馬門石の利用について
・宇土市内では神社の鳥居や通水管、眼鏡橋などに利用されている。
- (3) 文献を用いた調査
・近年では中国・近畿地方の古墳に利用されていると分かった。

2 目的：馬門石の色の原因を探る

宇土市網津町馬門で主に産出する馬門石は、阿蘇溶結凝灰岩の一種と考えられているが特徴的な赤色をしている。
そこで、「色の原因は『酸化鉄』が関係しているのではないか」という仮説のもと、鉄サビに着目して馬門石の色の原因を調べることにした。

3 内容 A 馬門石と阿蘇溶結凝灰岩の性質の違いを調べる

- (1) 岩石採集
宇土市網津町馬門地区で馬門石と阿蘇溶結凝灰岩を採集する
阿蘇溶結凝灰岩…網津川河原
馬門石…以前馬門石が採掘されていた馬門石切り場
- (2) 岩石の比較
① 色と組織について比較する
ア ルーベで岩石の表面を観察する
イ 双眼実体顕微鏡での岩石の表面の観察
- ② 液性による反応を調べる
馬門石と阿蘇溶結凝灰岩に次の溶液を加え反応を見る
酸性(塩酸: 1mol/L)、中性(食塩水: 1mol/L)、塩基性(水酸化ナトリウム: 1mol/L)
- ③ 硬さを調べる
針貫入試験機を用いて以下の手順から硬さを調べる
ア 針貫入試験機の針を貫入させる
イ 貫入量(mm)と貫入荷重(N)を読み取る
ウ イから貫入勾配(N/mm)を求め、そこから一軸圧縮強度(kN/m²)を求める
- (3) 結果・考察
表 阿蘇溶結凝灰岩と馬門石の一軸圧縮強度

岩石	色	組織	硬さ	圧縮強度
阿蘇溶結凝灰岩	黒色	粗大で不均一	硬	約 2.5倍
馬門石	赤色	細粒で均一	軟	約 1/2.5倍

→ 阿蘇溶結凝灰岩は馬門石に比べて一軸圧縮強度が2.5倍ほどあった
→ 阿蘇溶結凝灰岩には硬い物質が含まれている
→ 阿蘇溶結凝灰岩と馬門石では組織や磁鉄鉱の量などがちがった
→ 阿蘇溶結凝灰岩と馬門石は異なった環境でできた

B 鉄クギを用いて鉄サビを生成する

- (1) 酸化鉄と鉄サビの関係について文献で調査する
→一般的に鉄サビには赤サビと黒サビの二種類がある
・赤サビの主成分は酸化鉄(III)であるFe₂O₃と酸化水酸化鉄であるFeO(OH)「化学図録(数研出版)」
・黒サビの主成分は酸化鉄(II・III)であるFe₃O₄
- (2) 鉄クギを様々な溶液につけたり出したりして鉄サビを生成する
① 空気との関係を調べる
ア 方法・結果
鉄クギを用いて次の条件下でのサビを目視で観察する
a: 溶液につけたまま b: 溶液に一日つけ取り出して観察する
・食塩水…a, b 水道水…a, b 空気…a, b 食塩…b 油…a, b
→ 水道水と食塩水にずっとつけていたものは黒サビが発生した
・食塩水、水道水に一日つけておいたもの、食塩、空気中のものは赤サビが発生した
・油はどちらのサビも発生しなかった
- イ 考察
赤サビについて
・「食塩水 > 水道水 > 食塩 > 空気」の順に多かった。
→ 赤サビの発生には空気が必要。また、水道水と空気では発生したサビの量が水道水のほうが多いことから、赤サビの発生には水が関係しているのではないかと推察。
・空気中と食塩中では食塩中のほうが赤サビの量が多かった。
→ 食塩にはサビの発生を促進させる効果があった
- 黒サビについて
・黒サビは溶液にずっとつけたままのもので発生する
→ 食塩水中 水道水中で発生した黒サビ
→ 空気に触れられないと発生する
- ② 食塩水の濃度によるサビの発生量の違いを調べる
ア 方法
鉄クギを1%、3%、5%、10%、26% (飽和) の食塩水中に入れ、サビの生成量の違いを目視で調べた。
- イ 結果・考察
3% > 5% > 1% > 10% > 26%

- ・溶液にずっとつけたままものは最初は赤サビが発生していたが時間がたつにつれ黒サビがみられるようになった
→ 空気に触れられないと黒サビができる
- ・3%が最も多くなり、それより濃度の低い1%と逆に濃度の高い5%は少し少なくなった。
- ・さらに、濃度が高いものになると、サビは生成されにくくなり、飽和食塩水では赤サビはほとんど生成されなかった。
→ 食塩水の溶存酸素の量が食塩水の濃度が濃くなるにつれて少なくなるのでは

③ 液性によるサビの発生速度の違い

- ア 方法
表の溶液に鉄クギを一日つけ取り出し鉄クギの様子を観察する(水道水中と食塩水中はつけたまま)
- イ 結果・考察
・サンボールや食酢はサビが発生するのが早かった
→ 酸性の溶液にはサビの発生を促進させる効果がある
・アルカリ洗剤はサビは発生したが時間がかかる
→ 塩基性の溶液にはサビを発生させる効果はあるが時間を要する

(3) 鉄クギを加熱して酸化鉄を生成する

- ア 鉄クギと赤サビのついた鉄クギをそれぞれ完全燃焼、不完全燃焼
また、アルミホイルで包んだ状態で加熱する
イ 生成した鉄クギに磁石を近づけてみる
- ② 結果・考察
・加熱した鉄クギに磁石を近づけるとすべて反応した。
何もしない赤サビのついた鉄クギも磁石に反応した。
→ 表面だけが酸化されて内部までは酸化されなかったのでは
- 表 加熱前後の色の違い
- 図 磁石を近づけた様子

C 鉄粉とFe₂O₃粉末を加熱して性質を調べる

- Bの加熱実験では内部が酸化されなかったことから粉末を用いることにした。
- (1) Fe₂O₃粉末の加熱実験
① 方法
Fe₂O₃粉末を以下の条件下で加熱する。
ア 燃焼皿に入れて加熱する
・完全燃焼、イ 不完全燃焼
イ アルミで包み完全燃焼の火で加熱する
- ② 結果
図 Fe₂O₃粉末を完全燃焼で加熱したとき
図 Fe₂O₃粉末を不完全燃焼で加熱したとき
- ・アルミホイルに包んだものは加熱中の変化を見ることができなかった
- ③ 考察
・加熱すると黒色に変化し、時間が経つにつれて元の色に戻っていった
→ Fe₂O₃は高温で加熱すると別の物質に変化する
- (2) 鉄粉(Fe)の加熱実験
① 方法
鉄粉を次の状況で加熱する
・酸素が多くある状況…鉄粉を燃焼皿にいれ加熱する
・酸素が少ない状況…鉄粉をアルミホイルで包み加熱する
ア 加熱したものに磁石を近づける
イ 加熱したものに塩酸(6mol/L)を加え反応と溶液の色の変化を見る
- ② 結果・考察
表 実験のまとめ

D 馬門石と阿蘇溶結凝灰岩の色の違いの原因は何か調べる

- (1) 観察 I 岩石薄片を作成し偏光顕微鏡で観察する
① 方法
ア 薄片にする岩石を岩石カッターで大きめに切断する。
イ スライドガラスに接着する面を研磨して平面にする。
ウ 研磨した岩石を接着剤を用いてスライドガラスに貼り付ける。
エ の面とは反対側をイと同じ方法で研磨する。光が透ける薄さになるまで研磨する。
オ 光が透けるまでの薄さになったら、ヒーターで加熱しながらバルサムを塗る。
カ バルサムが加熱されて柔らかくなったら、塗布面にピンセットを使って慎重にカバーガラスを貼り付ける。
キ ヒーターから外し、カバーガラスを押して気泡を取り除く。
ク バルサムが冷えて固まったら、外にはみ出て付着したバルサムを溶剤で溶かして取り除く。
ケ プレパラートの完成。識別のために岩石の種類を書いたラベルを貼る。
- ② 結果
図 イの工程
図 偏光顕微鏡で観察した薄片
- (2) 実験 I 馬門石と阿蘇溶結凝灰岩の粉末の性質や粒形の違いを調べる。
① 方法
ア 磁石を近づける
イ 二つの粉末を挽掛けして双眼実体顕微鏡で粒形を調べる
ウ 二つの粉末を加熱して変化を見る
エ 二つの粉末に塩酸(6mol/L)を加え反応の様子と溶液の色を見る
- ② 結果
図 馬門石と阿蘇溶結凝灰岩の粉末
図 粉末の加熱実験

粉末	磁石	加熱(完全燃焼)	加熱(不完全燃焼)	塩酸
阿蘇溶結凝灰岩	反応なし	変化なし	変化なし	緑やかに発泡して溶ける 溶液は黄緑色
馬門石	反応あり	黒くなった	黒くなった	緑やかに発泡して溶ける 溶液は黄色

③ 考察
・馬門石は阿蘇溶結凝灰岩に比べて磁鉄鉱の量が少ない
→ 阿蘇溶結凝灰岩色の原因は磁石によく反応したことからFe₂O₃ではないか
・馬門石の色の原因はピンク色の物質によるもの
・Fe₂O₃の粉末を加熱した際の色の変化が馬門石の粉末を加熱した際にも見られた
→ 馬門石の色の原因はFe₂O₃ではないか

(3) 実験 II 鉄、酸化鉄を塩酸に入れ鉄イオンの色を見る

- ① 方法
ア 2価の鉄イオンの色を調べる
硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物(Fe(NH₄)₂(SO₄)₂・6H₂O)の粉末を水に溶かし、溶液の変化を見る。
イ 鉄の粉(Fe)と、黒崎海岸の砂(天草市。磁鉄鉱を多く含む)と、酸化鉄(III)の粉末(Fe₂O₃)にそれぞれ塩酸を加え、変化を調べる。
- ② 結果
図 鉄粉(Fe)に塩酸を加えると
図 黒崎海岸の砂に塩酸を加えると
図 Fe₂O₃に塩酸を加えると
- 表 実験のまとめ
- ③ 考察
・鉄が溶けてイオンになり時間が経つと、3価の鉄イオンになりやすい。
・馬門石と酸化鉄(III)では塩酸に溶けた時の溶液の色が同じなことから馬門石の色の原因はFe₂O₃ではないか

5 まとめ・今後の研究

- (1) 馬門石とFe₂O₃の共通点
① 赤色である ② 磁性がない(小さい) ③ 加熱すると黒色 ④ 溶液は黄色
→ 馬門石の赤色には、Fe₂O₃またはFeO(OH)が関係しているのでは？
・現在のところ、阿蘇溶結凝灰岩の黒色は磁鉄鉱、馬門石の赤色はFe₂O₃もしくはFeO(OH)によるものと考えているが、断定できる状況にない。
- (2) 今後の研究
・成分分析から酸化鉄以外の赤色のものとなる化合物を洗い出す
・馬門石の分布、特に馬門石と阿蘇溶結凝灰岩との境界の産状

6 謝辞・主な参考文献

本校教諭の本多栄昌先生、学会でご助言を下さった先生方、また、双葉工務店の皆様ご協力ありがとうございました。

・酸化鉄、水酸化鉄系化合物の生成と物性 高田 利夫 (1969)
・鉄サビ生成の現状と未解明点 三沢 俊平 (1983)
・阿蘇火山の生い立ち 地質が語る大地の鼓動 (2003) 渡辺 一樹 国土地理院地図
・熊本の自然をたずねて (2009) 熊本県高等学校教育研究会地学部会・化学部会
・熊本日日新聞「馬門石 噴火の奇跡に触れる」2021 化学図録(数研出版より)