等の Al , Fe''' , $[\text{Y}]$ は Ca , Ti を置換しているものと考えられ¹⁾, $(\text{Ti}_4\text{R}''')$ $(\text{Ti}_4\text{R}''')$ $(\text{SiO}_5)_5$ の式であらはず場合²⁾ もある。又, Ti を Sn で置換した例³⁾ も知られている。Groth⁴⁾ は Al , Fe''' 等は $\text{R}'''\text{SiO}_5$ の形で CaTiSiO_5 と固溶体をなしているものと考えた。

石川産榧石の化学成分をみると, 理論値に比較して TiO_2 , CaO が少く又 Al_2O_3 , Fe_2O_3 を含んでおり, その合計は 3.6%(重量比)に達している。この Al , Fe''' は $\text{R}'''\text{SiO}_5$ の形で CaTiSiO_5 の一部を置換して含まれているものとし, 両者の分子比を求めると

CaTiSiO_5 92.3 Mol%

$\text{R}'''\text{SiO}_5$ 7.7 " となる

即ちこの榧石は CaTiSiO_5 中に Al , Fe''' を $\text{R}'''\text{SiO}_5$ として 7.7% (分子比) 含んだものと考えられる。

本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費による。又海方作産 keilhauite の産出を御知らせ下された桜井欽一氏に謝意を表する。

酸化満俺鉱物特に硬満俺鉱, 水満俺鉱, 軟満俺鉱の漸移関係 について* (満俺鉱物の研究 III.)

On the alteration of psilomelane, pyrolusite and manganite.
(Studies on the manganese minerals III)

斎藤 忠夫 (Tadao Saito)**

Abstract : To ascertain the origin of manganese minerals, I studied the thermal differential curves and X-ray properties (powder method) of manganese oxide minerals (psilomelane, pyrolusite and manganite etc.), and following results were obtained.

Psilomelane, pyrolusite and manganite denote different dissociations for a temperature. (Each thermal differential curves also are different.) At about 600°C, psilomelane was altered to manganite, and pyrolusite to manganite, but manganite was not changed.

1) Kunitz, W.; Neues Jahrb. Min. (Abt. A), **70**, 414~418, 1936.

2) Young, J. A.; Am. Min. **23**, 149~152, 1938.

3) Ramdohr, P.; Neues Jahrb. Min. (Abt. A), **70**, 15, 1936.

4) Doelter; Handbuch der Mineralchemie, 前出.

*) 日本地質学会札幌支部秋季講演大会講演 1952; 11月

**) 北海道大学, 理学部, 地質学鉱物学教室

Moreover, when psilomelane, pyrolusite and manganite were treated in a water for 200 hours, manganite was altered to psilomelane, and pyrolusite to psilomelane, and psilomelane was not changed.

From above results, psilomelane, pyrolusite and manganite were altered each other by the influence of temperature or water, and they will be occurred in nature in altered forms through the complicated processes.

1. 緒 言

含水酸化満俺鉍物には硬満俺鉍, 水満俺鉍, 軟満俺鉍, ハウスマン鉍等約 10 種があるが, これ等満俺鉍物はその産状, 性質等が類似し, 識別が困難な場合がある。天然に産するこれ等鉍物間の関係についても, 二三の研究があるが, 未だ不明の点が多い。

今回, これ等鉍物の生成機構を吟味する一つの試みとして, 硬満俺鉍, 軟満俺鉍, 水満俺鉍の 3 鉍物の熱及び水に対する 性質等を X 線的に吟味し, これ等 3 鉍物の漸移関係について, 二三の考察を試みたので簡単に報告する。

今ここで 硬満俺鉍, 水満俺鉍, 軟満俺鉍 の 3 鉍物 に問題を限つたのは, この 3 鉍物は一般に所謂, “ボヤ”, “二酸化”, 或は単に “酸化満俺鉍” の通稱で呼ばれ, 産出も比較的豊富であり, 尙その産状も 3 鉍物が共生して産出し, 夫々関連性を有する。これに反し, 上記 3 鉍物以外の酸化満俺鉍物は, 主として単一で産出し, その産状も特徴的であり, 且非常に稀にしか見られないので, 今回の実験とは別途に行いたいと考えて居る。

2. 3 鉍物の熱的變化

a) 熱解離曲線 この実験に使用した試料は西南北海道産の酸化満俺鉍物を用いた。先に報告した西南北海道産酸化満俺鉍物中¹⁾ 福山鉍山産硬満俺鉍, 及び軟満俺鉍, 美利河鉍山産軟満俺鉍, 湯の沢鉍山産水満俺鉍等を使用した。

この 3 鉍物を夫々選別し²⁾, 粉末となし, 一定量を電気炉中で, 100°C より 900°C 迄各 100°C 毎に 1 時間宛加熱した。これ等を夫々秤量し, その減量%を図示すれば, 第 1 図の如き結果となる(実線)。

この 3 鉍物の水分の含量は, 硬満俺鉍では約 15%, 水満俺鉍では約 10%, 軟満俺鉍では約 5~10% であり, 産状により同一鉍物であつても,

- 1) 齊藤忠夫; 西南北海道産満俺鉍物の二, 三の性質について, (満俺鉍物の研究, I.) 北鉍会, 7の3, 1951.
- 2) 顯微鏡的他鉍物の共生は免れない。

多少水分の量を異にするのが普通である。熱解離の状態を見ても、硬満俺鉱と同定出来る試料が、必ず同じ変化を辿るとは限らず、多少その後変化過程を異にする¹⁾。しかし大体同じ傾向を示すことが知られる。加熱することにより、Mn の原子価の相違によつて生ずる減量乃至増量は殆ど無視し得る量なので、第1図に示した曲線は、各鉱物中の脱水の状態を示すと云うことも出来よう。試料採取にあたり、純粹に単一鉱物のみを選出することは、満俺鉱物の場合殆ど不可能であるので、図に示した曲線が単一鉱物の熱解離曲線であることは云われないが、3つの型を認めることが出来る。即ち硬満俺鉱を主体とするものは、常温より 800~900°C迄殆ど温度に比例して直線的に解離が進行し、軟満俺鉱を主体とするものは 500~600°C で急激に解離が進行し、水滴俺鉱を主体とするのは、前二者の略中

第1図；硬満俺鉱、軟満俺鉱、水滴俺鉱の熱解離曲線（実線），及び上記各鉱物を夫々水処理した試料の熱解離曲線（破線）。
（横軸：温度，縦軸：減量%）

58: 竜武鉱山産硬満俺鉱
57: 永豊鉱山産水滴俺鉱
61: 美利河鉱山産軟満俺鉱

58': 58 と同一試料を水処理したもの
57': 57 と同一試料を水処理したもの
61': 61 と同一試料を水処理したもの

1) 第1図に示したものは、実験した 10 数個の内の代表的な試料についてのみ示したものである。

間的な熱解離過程を辿る。これは上記3鉱物の含水の状態が異なるためであり、夫々鉱物学的に性質の異なることを示したものと見えよう。

特に温度に比例して解離の進行する硬満俺鉱の如きは、軟満俺鉱、水満俺鉱に比し、その構造が非常に不安定であることを暗示し、常に変化し易い形であることが考えられる。このことは硬満俺鉱が二三の不純物例えばBa, Ca, Fe, 等を常に含んでいることによつても、うかがい知ることができる。

b) X線の性質 (粉末法) 上記3鉱物を約 600°C に熱したのについてのX線粉末写真の結果を第1表に示す。これより分る如く、水満俺鉱を熱したものは、殆ど変化が見られない。これは水満俺鉱が他の二鉱物に比し、熱的に安定であることを示すものであるが、これも更に高温に熱することにより、変化して来る。これは菱満俺鉱の熱処理生成物のX線粉末写真¹⁾の結果から推察できる。これに反し、硬満俺鉱、軟満俺鉱を加熱して得られた試料は、夫々の鉱物の格子間隔とは大分異り、水満俺鉱、乃至水満俺鉱と硬満俺鉱 (或は軟満俺鉱) とが混合している様な格子間隔²⁾を示す。このことより、上記3鉱物は、加熱に際して、夫々異つた熱解離をするが、約 600°C 前後で、水満俺鉱に非常に類似した構造を呈することが知られるであろう³⁾。

3. 3 鉱物の水に対する変化

a) 実験過程及び夫々の熱的变化 硬満俺鉱、軟満俺鉱、水満俺鉱を夫々選別し、粉末 (約 250 メツシユ) としたものを (約 5 瓦), 50c.c. の水中に入れ、略同一の水量を保持しつつ、重湯煎上で約 200時間処理した。この得られた試料について、処理前後の熱的及びX線の性質を比較した。先ず熱に対する変化は、軟満俺鉱、水満俺鉱を処理して得られたものについては、水処理前の該試料の解離を始める温度より、100~200°C 低温で解離し始め、尚硬満俺鉱の解離曲線にやや類似して来る傾向にある。又硬満俺鉱の処理したものについては、水処理前後殆ど変化が見られない。これ等の結果は第1図の破線曲線で示した。

- 1) 齊藤忠夫：満俺酸化物特に菱満俺鉱熱処理生成物に関する二、三の考察 (手記) 北大理，地鉱卒論，1948。
- 2) 両鉱物から各々生じた線が重なり合つた場合、或は一方の鉱物では生じない個所に他の鉱物の線が生じて居る場合等のことである。
- 3) 実験の結果、生成されたものは、天然産の夫々の鉱物と比較して、格子間隔等が極めて類似している。従つてここに同じものと考えた。勿論比較の場合は W.V. Smitheringale 等の結果とも比較した。
W. V. Smitheringale: Etching tests and X-ray examinations of some manganese minerals. Econ. Geol., 24, 481, 1929.

第 1 表 : 硬満俺鉍, 軟満俺鉍, 水満俺鉍を熱処理した試料の

X 線粉末写真の結果

	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
1	3.41	W	3.42	W	3.41	W	3.4	V.S	3.42	W	3.4	V.S		
2	3.12	S	3.13	S	3.13	S			3.14	S	3.13	S	3.11	S
3	2.66	W	2.65	W	2.65	W	2.65	S	2.67	W	2.65	S	2.73	V.W
4							2.52	W			2.52	W		
5	2.415	S	2.41	S	2.42	S	2.41	S	2.43	S	2.41	S	2.39	S
6	2.28	M	2.27	M	2.27	W	2.26	M	2.28	W	2.26	M		
7	2.21	W	2.20	W	2.20	W	2.18	M	2.21	W	2.18	M	2.15	S
8			2.12	W	2.14	V.W			2.12	W				
9					2.00	V.W			1.97	V.W			1.98	V.W
10	1.80	V.W			1.80	V.W	1.77	S	1.79	W	1.77	S	1.83	W
11	1.715	W			1.72	V.W	1.70	M	1.71	W	1.70	M		
12	1.68	W	1.67	W	1.68	W	1.665	S	1.68	W	1.665	S		
13	1.65	S	1.63	S	1.65	S	1.63	W	1.64	S	1.63	W		
14	1.58	M	1.56	W	1.57	W			1.58	M			1.55	S
15	1.50	V.W			1.51	V.W	1.495	M	1.51	V.W	1.495	M		
16					1.46	W			1.45	W				
17	1.43	W	1.44	W	1.41	W	1.425	M	1.41	W	1.425	M	1.42	W
18									1.34	V.W			1.34	W
19	1.32	S	1.31	S	1.31	S	1.317	S	1.32	S	1.317	S	1.30	W
20							1.177	V.W	1.17	V.W	1.177	V.W	1.20	?
21			1.13	V.W	1.15	V.W	1.155	V.W	1.15	V.W	1.155	V.W	1.155	?
							以下略		以下略		以下略			
産地	福山鉍山産硬満俺鉍を熱処理したもの		美利河鉍山産軟満俺鉍を熱処理したもの		福山鉍山産水満俺鉍を熱処理したもの		Ilefeld, Harz, Germany 産水満俺鉍*		福山鉍山産水満俺鉍		Mus-eum. sp. 産水満俺鉍軟満俺鉍*		Hants, Co. Ns. 産硬満俺鉍軟満俺鉍*	

表中, d(Å)は格子面間隔, I は強度を示す。尚強度は V.S: Very Strong, S: Strong, M: Medium, W: Weak, V. W: Very Weak を示す。Smitheringale による強度は h (heavy), m (medium), w (weak), v. w (very weak), v. w (exceedingly weak) で示されているが, 比較の都合上, 上記の強度で示した。

* W. V. Smitheringale による〔文献前出〕。

第 2 表： 硬満俺鉍，軟満俺鉍，水満俺鉍を水処理した試料の X 線
粉末写真の結果

	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
1			3.38	V.W	3.39	V.W	3.35	W		
2	3.15	W	3.14	M	3.14	M	3.12	W	3.14	M
3					2.68	W	2.70	M	2.71	W
4	2.56	V.W					2.58	V.W		
5	2.45	S	2.45	S	2.44	S	2.43	S	2.43	S
6									2.34	V.W
7	2.30	V.W	2.29	V.W	2.30	V.W	2.28	V.W	2.30	V.W
8	2.14	W	2.15	M	2.14	M	2.15	W	2.14	W
9			2.02	V.W	2.00	V.W				
10	1.82	V.W			1.81	W	1.82	W	1.80	W
11	1.73	W			1.73	W	1.72	W		
12	1.64	S	1.65	S	1.65	S	1.63	M	1.65	S
13			1.575	W	1.58	W	1.56	W	1.58	W
14					1.52	V.W	1.51	V.W	1.53	V.W
15			1.465	W	1.46	W			1.47	W
16	1.41	V.W	1.41	V.W	1.41	V.W	1.425	V.W	1.415	V.W
17			1.34	M	1.345	M	1.355	W		
18							1.31	V.W		
19			1.07	W	1.07	W				
20			1.05	V.W						
産 地	龍武鉍山産 硬満俺鉍を 水処理した もの		美利河鉍山 産軟満俺鉍 を水処理し たもの		美利河鉍山 産水満俺鉍 を水処理し たもの		Conmora, Va., U.S.A. 硬満俺鉍*		福山鉍山産 硬満俺鉍	

* W, V: Smitheringale による〔文献前出〕。

b) X 線の性質 (粉末法) 上述の得られた試料についての X 線粉末写真の結果を示すと第 2 表の如くである。表より分る如く、硬満俺鉍は殆どその格子間隔等に変化が見られないが¹⁾ 水満俺鉍は硬満俺鉍，軟満俺鉍の 2 鉍物の混合，乃至硬満俺鉍の線が観察され，又軟満俺鉍は硬満俺鉍，乃至硬満俺鉍，軟満俺鉍の 2 鉍物の混合した様な線が観察される。

これ等のことは，酸化満俺鉍物 (特に上記 3 鉍物) が環境により，逐次漸移し得ることを明瞭に示すものであり²⁾，天然に於て，熱及び水の影響

1) 更に変化が進むと，満俺土の如き形をとるものと考えられる。

2) バクテリア等の作用については，ここではふれない。

を受けた場合はより複雑な過程を経て種々の漸移形を作り得るものと考えられ、甚だ興味深い。それ故天然産の上記 3 鉱物は前述した様な過程の、ある一断面を示して居るものと解釈できる。

4. 3 鉱物の漸移についての考察

満俺の初成鉱物中には、2 価の満俺元素の化合物のみが存在し、二酸化満俺は絶対に発見されなく、そして 3 価の満俺化合物は恐らく或種の石榴石中にのみ稀に存在すると言われて居る¹⁾。それ故、現在産する多くの二酸化満俺鉱は大なり小なりの二次的影響（温度、圧力、自然水、變成作用等）を受けて生成されたものと解釈できる。鉱床学的には満俺鉱床の成因は数種に分類されて居り²⁾、酸化満俺鉱（特に二酸化満俺鉱）の成因は、沈澱、變成、残留の諸鉱床に大体限られている様である。しかも既存の満俺鉱床には殆ど必ず露天化作用による二酸化満俺鉱（硬満俺鉱、軟満俺鉱、満俺土等）が生じている。そしてこの酸化満俺鉱物の一般性、産状、顕微的性質、化学性等の類似乃至複雑性³⁾ から当然これ等鉱物間の漸移形と云う問題が生じて来る。実際に天然に於ける産状を見ても、二鉱物乃至満俺土の如き鉱物学的に不鮮明な鉱物の共生を見る場合が多い。これ等のことは含水酸化満俺鉱が、互に相漸移し得ることを暗示している。

G. A. Thiel⁴⁾ は種々の満俺鉱物間の可能な変化の関係を、多くの産状から見出し報告している。これに依れば、菱満俺鉱から硬満俺鉱、水満俺鉱、軟満俺鉱等に変化乃至交代し得る過程の種々について、天然の産状から見出して居るのである。しかしこれには変化乃至交代の時の条件は殆んど考慮されていない。今回の実験の結果と、G. A. Thiel の変化過程を比較すれば、一見矛盾する様であるが、条件を加味すれば、何等矛盾するものではなく、同一である。例えば、G. A. Thiel によれば、菱満俺鉱→

1) W. Vernadsky: 高橋純一訳: 地球化学, 84, 1932.

尚、例へばブラウン鉱の如きは Mn_2O_3 の分子式を以て説明されているが、これは Mn_2O_3 (Mn は 3 価) でなく、4 価の MnO_2 に相当する満俺酸 $H_2Mn^{IV}VO_3$ の H_2 を Mn で置きかえた 満俺塩類 $Mn^{II}Mn^{IV}VO_3$ として説明されている。この外ハウスマン鉱等についても同様のことが言える。

2) 原田準平: 北海道の満俺鉱床に就て, 北鉱会, 5の2, 1949.

吉村豊文: 日本の満俺鉱床, 19, 1952.

A. M. Bateman: *Economic mineral deposits*, 578, 1950.

3) Ramsdel (An X-ray study of psilomelane and wad. *Am. Min.*, 17, 143, 1932) は従来の満俺土、硬満俺鉱、と言われて居るものにつき、X線粉末写真を取り、真の該鉱物は少く、殆ど他鉱物（軟満俺鉱等）が共生していると述べて居る。

4) G. A. Thiel: *The manganese minerals: Their identifications and paragenesis*, *Econ. Geol.*, 19, 107, 1924.

硬満俺鉍→水満俺鉍, の順序で変化する場合があるが, これは菱満俺鉍が水分¹⁾ (多少の熱的作用) 等の影響 (勿論酸化の条件も考えて) により, 硬満俺鉍に変化し, それから熱的な影響 (脱水現象を含む) を受けた場合に, 水満俺鉍に変化すると解釈しなければ, この現象は絶対に説明できない。これ等のことは, 実際に多くの酸化満俺鉍物が, 水満俺鉍+硬満俺鉍; 硬満俺鉍+軟満俺鉍の共生を示すものが多いことから知られることである。更に満俺を含む種々の含水鉍物の合成実験から²⁾ 含水満俺鉍物の熱水処理によつて, 一応満俺土の形となり, これが鉍化作用乃至酸化, 還元作用等によつて, 再び水酸化鉍物か, 或はパイロクロイト (pyrochroite) に変化し得ることが報告されている。又本邦産酸化満俺鉍物の場合についても, 二次的な酸化満俺鉍物の存在を報告して居るものが数種ある³⁾。特に吉村豊文に依り, ギラ鉍 ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) と硬満俺鉍, 軟満俺鉍との関係が論ぜられて居り, 硬満俺鉍, 軟満俺鉍が酸化脱水の影響により, 二次鉍物として生成すると報告している⁴⁾。又人造二酸化満俺の加熱実験から, $350 \sim 400^\circ\text{C}$ でポリアン石類似のものが得られ $500 \sim 550^\circ\text{C}$ で Mn_2O_3 の構造をもつものになると云う報告もある⁵⁾。

斯様に, 今回の実験結果並びに前述せる諸報告を総括すれば, 含水酸化満俺鉍物の内少くとも硬満俺鉍, 軟満俺鉍, 水満俺鉍の3鉍物は熱及び水等の影響により, (勿論圧力, バクテリア等の作用もあるのであるが, 今回の実験では考慮に入れなかつた) 互に相漸移し得ることが知られる。それ故天然産の上記3鉍物は, 前述した様な過程の, ある一断面を示して居るものと解釈できるものである⁶⁾。

5. 要 約

西南北海道産硬満俺鉍, 軟満俺鉍, 水満俺鉍の3鉍物の熱及び水に対す

- 1) 天然の場合, 水分は純粋に PH 7 のものでないことは当然である。
- 2) A. D. Wadsley: Synthesis of some hydrated manganese minerals. Am. Min., **35**, 482, 1950.
- 3) これに関しては, 二, 三のものをあげるに止める。
吉村豊文: 日本の満俺鉍床, 1952.
北原順一: 本邦古生層中のマンガン鉍床, 地球科学, **1**, 1949.
吉村豊文: 鹿児島県, 大和鉍山の地質及鉍床 (II), 岩矿, **25**, 29, 1941.
- 4) 吉村豊文: 前掲
- 5) 可見弘一, 田中豊: 乾電池用二酸化満俺の研究, 電試彙報, **6**, 368, 1938.
- 6) この3鉍物の起源については, 多種であり, 本報告ではふれなかつた。要するに外的条件により, 初成的な満俺鉍物が, 二次的な含水酸化満俺鉍物に変化し, 互に漸移形を作るものと (勿論条件によつて) 現在考えている。

る性質を熱解離状態, X線の (粉末法) 性質について吟味した。

a) 硬満俺鉍, 軟満俺鉍, 水満俺鉍は夫々異なる熱解離を示し, 硬満俺鉍は温度の上昇と共に解離が進行し, 軟満俺鉍は $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ で急激に解離が進行し, 水満俺鉍は前二者の略中間的解離曲線を示す。

b) 上記3物鉍を約 600°C に加熱したものについてのX線粉末写真では, 水満俺鉍は殆ど変化が見られず, 硬満俺鉍, 軟満俺鉍については, 水満俺鉍, 乃至水満俺鉍と硬満俺鉍 (或は軟満俺鉍) とが混合していると思はれる様な線が観察される。

c) 上記3鉍物を夫々水にて約 200 時間 湯煎上で処理した。このものについてのX線粉末写真は, 硬満俺鉍では殆ど変化が見られない。しかし軟満俺鉍, 水満俺鉍では処理前後に相違があり, 硬満俺鉍, 乃至硬満俺鉍と水満俺鉍とが混合して居ると思はれる様な線が観察される。尚水処理したものについての熱解離状態は, 硬満俺鉍については殆ど変化がなく, 軟満俺鉍, 水満俺鉍では $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 処理しないものより早く解離し始め, 尚硬満俺鉍の解離曲線にやや類似して来る。

d) 以上の諸結果から, 天然産の硬満俺鉍, 軟満俺鉍, 水満俺鉍は, 熱及び水の影響によつて, 互に相漸移し, より複雑な過程を経て種々の漸移形で産出するものと解釈できる。

6. 謝 辞

本報文を發表するに当り, 研究中種々の御指導をいただき, 且実験に使用した試料の大部分を心良く貸与下された, 北大理学部地質学鉍物理学教室 原田準平教授に深く謝意を表する。尚又本研究に使用した研究費の一部は文部省科学研究費助成補助金に依つた。ここに明記にして謝意を表する。

新 刊 紹 介

粘土鑛物 (岩波全書) 須藤俊男著 粘土鉍物を地質鉍物理学の立場から 20 年来研究してこられた著者は“単なる事実の羅列や研究方法の記述にのみ終らしめないよう, 粘土鉍物の一貫した特性を画こう”との意図をもつて本書を著した。従来この種の粘土鉍物全般の智識をまとめた著書のなかつた折, 地質鉍物理学関係のみならず, 広範な理工学の諸方面に有益な参考となるであろう。主な内容は, 第1章: 緒論 第2章: 研究方法 (分離, 顕微鏡観察, X線粉末写真法, 熱的研究, 電子顕微鏡による研究等), 第3章: 性質 (結晶構造, 加熱変化, 粘土と液相間の諸性質), 第4章: 生成 (合成, 産状及び成因, 粘土鉍物相互の変化), 第5章: 研究及び応用の領域, 第6章: 分類である。更に巻末に粘土鉍物の性質一覽表等4葉の折込みがつけられている。本文 219 頁 (岩波書店, 東京, 1953 年初版, 340 円) [長谷川]