バーネス鉱の加熱変化について*

Thermal study on some birnessites

岡田 広吉 (Kōkichi Okada)**

Abstract : Differential thermal analysis and X-ray diffraction have been applied to 6 birnessites from different localities in northeastern Japan. These thermal curves are characterized by a single flat endothermic peak at 600~750°C, due to the recrystallization of birnessite to hausmannite, but in some case this peak is absent. By heating, birnessite first inverts to cryptomelane then to amorphous state and lastly to hausmannite, but in some specimens no cryptomelane is formed.

1. 緒 言

バーネス鉱は、人工の δ - MnO_2 および Manganous manganite (以下 Mn-manganite) に等しい結晶構造を有する天然産鉱物に対して、1956 年 Jones・Milne¹⁾ が産地の Birness 島に因んで命名した鉱物である。人工の δ - MnO_2 は 1943 年、松野四郎²⁾ が実験的に始めて合成して以来、McMurdie³⁾, McMurdie・Golovato⁴⁾, Delano⁵⁾ 等の報告があり、また Mn-manganite は Feitknecht・Marti⁶⁾, Cole・Wadsley・Walkley⁷⁾, Butler・Thirsk⁸⁾ 等による報告があつて生成条件も明らかにされている。他方、バーネス鉱の今日迄に報告された産地は Birness¹⁾ 島の外に、立木鉱山⁹⁾, 駒ヶ岳鉱山¹⁰⁾, 筆者等の報告した東北地方の数鉱山¹¹⁾ および Cummington, Mass., Stering Hill, N. J.¹²⁾ の諸鉱山を数えるに過ぎず、他の二酸化マンガン鉱物の産出に比べると甚だしい。これは、バーネス鉱が黒色で塊状、土状あるいは泥状を呈して肉眼的に他の二酸化マンガン鉱と区別できず、さらに結晶度が極めて低い上に、やゝ多量の不純物を混入していることが多い等の理由で、これまで鉱物、鉱床研究者に見過されていゝめであろうと推察される。事実、 δ - MnO_2 , Mn-manganite の生成条件ならびに筆者等が見出したバーネス鉱の生成の場を観察してみると、天然におけるバーネス鉱の生成環境は他の二酸化マンガン鉱物と同様に特殊な場合であるとは考えられず、上述した推定の妥当性が首肯される。

現在までに発表されたバーネス鉱、 δ - MnO_2 , Mn-manganite の X 線廻折線を一括してみると、この 3 者*** は何れも 7.0 Å, 3.6 Å, 2.4 Å, 1.4 Å 附近に 2~4 本の拡散した廻折線を有するのが特徴で、Jones・Milne¹⁾ が指摘したように 3 者の結晶構造が同一

* 選鉱製錬研究所報告 第 352 号。本報文は日本鉱物学会昭和 35 年大会において講演した 南部松夫・岡田広吉・谷田勝俊：東北地方の 2, 3 の δ - MnO_2 について (1960 年 6 月) の一部である。

** 東北大学選鉱製錬研究所

*** 以下原報文の名称に従い記述の混乱をさけている。

であることは明白である。しかし、この3者の D. T. A. 曲線、加熱変化については2, 3の研究者による報告があるが、結論は研究者毎に異り統一された見解がないようである。

東北地方産バーネス鉱の鉱物学的ならびに鉱床学的研究の概要は既に発表した¹¹⁾。本報文はその一部に当り、かつ上述の事情に鑑みバーネス鉱の D. T. A. 曲線と加熱変化の詳細について報告するものである。

なお、実験方法は前報と同様であるので省略する。

2. 実 験 試 料

筆者等が東北地方で見出したバーネス鉱の産地は枚挙に遑がないが、本実験では次の基準で3試料を選定し、先づバーネス鉱の D. T. A. 曲線および加熱変化の基礎的検討を行った。すなわち、試料は肉眼的に不純物の混入が認められず、実験試料として充分な量が得られ、かつ産状の異なるものである。

A. 岩手県豊口鉱山産バーネス鉱 豊口鉱山¹³⁾は北部北上山地に位置し、鉱床は古生代の黒色綺状チャートを母岩とする層状マンガン鉱床で、鉱床上部は各種の二酸化マンガン鉱からなっている。本鉱床と鉱石鉱物については南部松夫・谷田勝俊¹⁴⁾によって詳細なる研究が行なわれ、既に本誌上に発表された。実験試料のバーネス鉱は菱マンガン鉱中の晶洞に泥状をなして産したもので、両氏によるD帯のバーネス鉱である。採取当時の試料は黒色で水分に富み、極めて軟弱な粉状ないし泥状を呈していたが、室内に放置して乾燥させると粗鬆、多孔質となり、細い綺状、魚卵状等の構造が出現し、生成当時の状態を具現する。本鉱の化学分析結果から導いた化学式¹⁴⁾は、Jones・Milne¹⁾がバーネス鉱に与えた化学式に比較的良く一致している。

B. 青森県南股鉱山産バーネス鉱 本鉱山¹⁵⁾は青森県西津軽郡深浦町にあつて、鉱床は新第三紀層の凝灰岩中に胚胎する層状マンガン鉱床である。バーネス鉱は本鉱床の露頭附近から産し、塊状、粗鬆で黒色を呈し、本鉱床産の他のマンガン鉱物に比べて見掛けの比重が極めて小さいのが特徴である。本鉱は指頭で容易に粉化でき、粉末の色は塊状の場合と異なる。また、化学分析結果では不純物に由来する数%の SiO_2 、 Al_2O_3 等を含有しているが、不純物を除外して化学式を導くと Jones・Milne¹¹⁾がバーネス鉱に与えた化学式に近い結果¹¹⁾が得られた。

なお、本試料の化学分析結果の詳細は別報の予定であるので、本文では省略する。

C. 山形県大泉鉱山産バーネス鉱 大泉鉱山¹⁶⁾は山形県東田川郡朝日村に位置し、鉱床は新第三紀層の堆積岩類を母岩とする数条の浅熱水性裂隙充填銅・鉛・亜鉛・マンガン鉱床からなっている。バーネス鉱は西俣鍾の通洞坑地並から産した。西俣鍾では坑道に面する菱マンガン鉱々脈中の裂目から豊富な地下水が落下し、バーネス鉱はこの地下水によって坑道壁、側溝等に黒色、泥状の沈殿物として生成している。本鉱山産バーネス鉱も乾燥すると豊口鉱山産バーネス鉱に類似の外観となる。

以上の3試料の肉眼的特徴は、黒色、塊状あるいは泥状をなし、乾燥すると粗鬆、軟弱で見掛けの比重が他の二酸化マンガン鉱に比べて遙に小さいこと等が挙げられる。これらの試料は脱水後に他鉱物へ移行する恐れが多分にあるので、試料は採取後直ちに目的に応じて調整し、それぞれの実験を短期間に行つた。

3. X 線 廻 折 線

前記3試料と比較のために Birness 島産バーネス鉱¹⁾のX線廻折線を第1表に掲げた。本表から明らかなように、供試3試料のX線廻折線は何れも Birness 島産バーネス鉱に良く一致し、バーネス鉱を特徴づける拡散した数の少い廻折線の性質が具備されている。

なお、豊口試料の 4.99 Å, 3.15 Å はクリプトメレーン鉱、南股試料の 9.63 Å, 2.17 Å は轟石、大泉試料の 3.38 Å は石英の廻折線であつて、各々が極く少量含まれていることを示す。

第1表 バーネス鉱のX線廻折線

Birness		豊 口		南 股		大 泉	
d	I	d	I	d	I	d	I
7.29	s	7.23	s	9.63	w	7.23	s
		4.99	w	7.00	s	4.02	v w
3.60	w					3.38	w
		3.15	m				
2.44	m	2.42	m	2.41	w	2.46	w
				2.17	m		
				1.54	w		
1.412	m	1.42	m	1.42	m	1.42	w

(廻折線は全部拡散)

4. D. T. A. 曲 線

3試料のD. T. A. 曲線は第1図A, B, Cのごとくである。3曲線には何れも附着水の離脱に伴う 100~200°C に亘る吸熱ピークが存在し、このピークを除くと3曲線は見掛上異種鉱物の曲線のように見える。

すなわち、豊口試料は 480°C, 660°C に微弱で緩慢な吸熱ピークと 960°C の比較的明瞭な吸熱ピークが存在

第1図 バーネス鉱の D. T. A. 曲線

A: 豊口鉱山産 B: 南股鉱山産 C: 大泉鉱山産
C': Cを150°C, 2hr 加熱後等磁力選鉱機で不純物を除去した試料

するに対し、南股試料は 750°C に微小な吸熱ピークが唯一認められるにすぎない。豊口試料の 480°C, 960°C の吸熱ピークはX線的に探知できなかったγ型ラムスデル¹⁷⁾の存在を示すものであり、従つて豊口試料の 660°C*, 南股試料の 750°C の微弱な吸熱ピークがバーネス鉱の熱反応に起因すると考えられる。両試料のこの傾向に反し、大泉試料は 470°C の発熱ピークと 560°C の吸熱ピークが明瞭である。本試料を透過顕微鏡で

* このピーク温度はパイロルース鉱のピーク温度に類似するが、後述の実験によつてバーネス鉱に起因することが明らかにされた。

観察すると少量の黄鉄鉱が混入しており、またX線的に石英の存在が認められるので、発熱ピークは黄鉄鉱の酸化熱、吸熱ピークは石英の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に原因していることは明らかである。第1図C'は同試料を恒温乾燥器で 150°C, 2hr. 乾燥した後、等磁力選鉱機で出きるだけ不純物を除去した精選試料について得られた曲線である。この試料のX線粉末写真は処理前と全く同一であつたが、D. T. A. では附着水、石英によるピークは消滅し、黄鉄鉱の発熱ピークは弱いながらもなお認められる。黄鉄鉱による発熱ピークを除くと、本試料にはピークを認めることができない。

かように3試料の D. T. A. 曲線の相異は、混入不純物による影響が最も大きく、不純物のピークを除くと3曲線には普通の二酸化マンガン鉱の D. T. A. 曲線¹⁸⁾ を特徴づける顕著な吸熱ピークがなく、わずかに 660~750°C に緩慢で微弱な吸熱ピークが出現するか、あるいは全くピークを認めることができない。本実験結果に示されたバーネス鉱の D. T. A. 曲線における特異性は、バーネス鉱を他の二酸化マンガン鉱と区別する上に主要な性質の1つであると考えられる。

人工の δ -MnO₂ および Mn-manganite の D. T. A. 曲線は、前者が McMurdie・Golovato⁴⁾、後者が大塚淳¹⁹⁾ によつて発表されている。この2曲線は 200°C までに附着水の離脱に伴う顕著な吸熱ピークを有し、 δ -MnO₂ は 200~600°C に亘る発熱ピークと 900°C の吸熱ピーク、Mn-manganite は 900°C に吸熱ピークが存在し、 δ -MnO₂ の発熱ピークを除くと両曲線のピーク温度、形は相似である。バーネス鉱は立木鉱山産⁹⁾、駒ヶ岳鉱山産¹⁰⁾ の2曲線が報告されているが、前者の試料には不純物の混入が多いので、D. T. A. 曲線からバーネス鉱の特徴を把握することは困難であり、後者の曲線にはピークが認められない。

本実験で得られた3曲線を上述の曲線と比較すると、3試料の曲線は駒ヶ岳鉱山産バーネス鉱と比較的良好な調和を示し、 δ -MnO₂ および Mn-manganite とは明らかに異なる。前述のように、バーネス鉱、 δ -MnO₂、Mn-manganite の結晶構造はX線的に3者が同一であろうと考えられている¹⁾ ので、D. T. A. においてバーネス鉱と人工鉱物の熱的挙動が相異なる理由は判然としない。しかし、Mn-manganite を加熱すると容易にクリプトメレーン鉱へ移行し^{3), 7), 8)}、 δ -MnO₂ をクリプトメレーン鉱の微結晶と考える者³⁾ もあり、また δ -MnO₂、Mn-manganite の D. T. A. 曲線の吸熱ピークの温度、形がクリプトメレーン鉱²⁰⁾ に類似していること等を合せて考察すると、D. T. A. 試料の δ -MnO₂ および Mn-manganite はクリプトメレーン鉱に近い性質を具備していたものであろうと推定される。

5. バーネス鉱の加熱変化

第2表に本実験試料の加熱変化と、McMurdie・Golovato⁴⁾、庵木俊二・三宅義三²¹⁾ が δ -MnO₂ を加熱して得られた結果を併記した。

本実験結果を D. T. A. 曲線と対応させて考察すると、加熱変化の解釈は容易である。すなわち、豊口試料は附着水の脱水直後の 200°C で最早やクリプトメレーン鉱に移行し、480°C の吸熱反応を経て少量のピクスピ鉱が生成し、次で 660°C の吸熱反応でクリプトメレーン鉱、960°C の吸熱反応でピクスピ鉱が、それぞれハウスマン鉱に移行している。前述のように、480°C、960°C の吸熱反応は試料に少量混入していた γ 型ラムスデ

第2表 バーネス鉱の加熱変化

加熱温度 (°C)	豊 口		南 股		大 泉		McMurdie & Golovato		蛭木・三宅	
	X線	色	X線	色	X線	色	X 線		X 線	
室 温	D	黒色	D	黒色	D	黒色	δ	δ	δ	δ
200	C	"	"	"	"	"	—	—	—	—
300	"	"	"	"	"	"	—	δ	—	—
400	"	"	"	"	"	"	δ	—	C	B
500	C+B	"	"	"	"	?	—	—	—	—
600	"	"	"	"	H(d)	褐黒色	C	—	C+B	—
700	H+B	"	"	"	H	黒褐色	C+B	B	—	—
800	"	褐黒色	H	褐黒色	"	褐色	B	"	C+B	—
900	"	"	"	"	"	"	"	"	—	B
1000	H	褐色	"	褐色	"	"	H	"	—	—
1100	—	—	—	—	"	—	—	H	—	—
加熱条件	10°C/min.						所定温度に 15min.		所定温度に 2hr.	

D : バーネス鉱, δ : δ -MnO₂, C : クリプトメレーン鉱, B : ビクスビ鉱
H : ハウスマン鉱, d : 不明瞭

ル鉱の熱反応に起因していることが明らかであるので、バーネス鉱は 200°C でクリプトメレーン鉱へ、次で 660°C の吸熱反応でクリプトメレーン鉱からハウスマン鉱へ移行したと云える。南股試料は 750°C の微弱な吸熱反応でハウスマン鉱へ移行している。大泉試料は 500°C でX線的に殆ど不明瞭となり、600°C から D. T. A. 曲線には何んらのピークを示さないでハウスマン鉱を生成する。

以上の結果から、バーネス鉱の D. T. A. 曲線は試料毎にやゝ異なるのみならず、加熱による相の移行過程、移行温度も試料毎に異なることが明らかである。すなわち、豊口試料はバーネス鉱からクリプトメレーン鉱を経てハウスマン鉱の移行過程を辿り、クリプトメレーン鉱からハウスマン鉱への移行温度は天然産クリプトメレーン鉱²⁰⁾より遙に低温であり、かつ吸熱ピークも甚だ小さい。南股、大泉両試料はクリプトメレーン鉱を生ずることなく直接バーネス鉱からハウスマン鉱へと移行するが、両試料のハウスマン鉱への移行温度には約 200°C の温度差が認められ、またこの移行過程で南股試料は吸熱ピークを有するのに対し、大泉試料にはピークを認めることができない。実験試料の産状は各々異なるが、X線的には3者は同一であつて、豊口、南股両試料の化学組成は Jones・Milne¹⁾ がバーネス鉱に与えた化学式に近い。かゝる試料の条件から3試料が加熱変化を異にする原因として、試料に各々の生成環境、化学組成、結晶度等の要因による微妙な影響が反映された結果と推察される。特に、豊口試料¹⁴⁾は生成環境、共生関係およびX線的に少量のクリプトメレーン鉱を含有していることが認められること等から、このバーネス鉱はクリプトメレーン鉱に移行し易い状態にあつたと思われる。

筆者の実験結果と同様に、 δ -MnO₂、Mn-manganite、バーネス鉱の加熱変化も研究者毎に異なる結論が得られている。すなわち、 δ -MnO₂は 360°C 以上の加熱で酸化による不規則性を増す場合²⁾、350°C でパイロルース鉱へ移行する場合²²⁾、および第2表に示した McMurdie・Golovato⁴⁾や蛭木俊二・三宅義三²¹⁾の実験結果のような場合などである。Mn-manganiteは 400°C 以上の加熱でクリプトメレーン鉱へ移行することは多

数の研究者^{3),7),8)}に認められ、またバーネス鉱は 300°C の加熱で著しく不規則性を増すと報告¹⁾されている。以上のごとき多数の研究者の結論と筆者の実験結果の類似点は、豊口試料と Mn-manganite の移行過程、大泉試料と δ -MnO₂、バーネス鉱の不規則性の増加のみであつて、その他の移行過程、温度は全く異なる。しかしながら、例えばクリプトメレーン鉱は実験条件、特に加熱速度、加熱時間の長短のみによつて加熱による相の移行過程を異にする場合があることが明らかであるので²⁰⁾、試料の生成条件と実験条件の異なる実験結果を直接比較することは、D. T. A. の場合におけると同様に困難である。たゞし、バーネス鉱は上述のように 2 通りの加熱変化過程を有し、またバーネス鉱からハウスマン鉱へ移行する場合には試料と加熱条件の如何によつては、バーネス鉱が著しく不規則性を増して非晶質状態を呈した後にハウスマン鉱へ移行することもある。人工試料の加熱変化の相異は試料の生成条件と加熱条件の影響が殊に著しいと考えられる。

上述の実験と同時に、加熱産物の色と X 線廻折線の関係についても注意を払つた。第 2 表に結果を併記したが、この関係は大泉試料に顕著に示された。すなわち、同試料は 400°C まで黒色でバーネス鉱の X 線廻折線には変化がなく、500°C では黒色であるが X 線廻折線は非晶質状態となり、600°C から出現したハウスマン鉱は加熱温度の上昇に伴つて X 線廻折線の数を増すと共に相対強度を強め、加熱産物の色は黒色が次第に減退してハウスマン鉱に特有の褐色が勝つてくる。豊口、南股試料もハウスマン鉱への移行温度はそれぞれ異なるが、加熱温度の上昇に伴う X 線廻折線と加熱産物の色との関係は大泉試料における場合と同様である。

かような現象から、バーネス鉱の加熱変化は例えばパイロルース鉱や水マンガン鉱等¹⁸⁾のように、ある温度で脱酸素反応あるいは脱水を行うと同時にその温度で安定な鉱物に移行するものではなくて、一旦非晶質状態となつてから加熱温度の上昇と加熱時間の長短に比例してハウスマン鉱の生成量を増加することを示す。非晶質物質の形成は、松野四郎²⁾は酸化による不規則性の増加、Jones・Milne¹⁾は同様に加熱によるバーネス鉱の不規則性の増加と説明している。非晶質鉱物の加熱による結晶化過程の研究は南部松夫・伊藤建三²³⁾による非晶質含水酸化第二鉄(非晶質褐鉄鉱)についての詳細なる報告がある。両氏の実験結果によると、非晶質含水酸化第二鉄は加熱によつて非晶質酸化第二鉄→結晶質酸化第二鉄の結晶化過程を径、結晶質酸化第二鉄の生成量と結晶度は加熱温度の高低と加熱時間の長短で規定される。筆者の実験ではハウスマン鉱の生成量を問題とし、結晶度にふれなかつたが、加熱産物の色と X 線廻折線の関係から結晶度も加熱温度と加熱時間に支配されると考えられる。

以上の実験結果と考察から、バーネス鉱の加熱変化は試料毎に移行温度を異にするが、移行過程の中間に非晶質状態を呈し、以後加熱温度の上昇によつてハウスマン鉱の生成量を増加することが明らかにされた。

バーネス鉱の加熱変化は試料毎にやゝ異なる。この理由は先に挙げたように生成環境、条件によるバーネス鉱の不規則性に帰結するものであろう。

6. 東北地方産の 2, 3 のバーネス鉱

バーネス鉱は塊状ないし泥状を呈し、X 線廻折線は拡散した教本の廻折線を有するのみ

で結晶度が極めて低く、かつ D. T. A. 曲線はパイロルース鉱、 γ 型ラムスデル鉱等のように特徴的な吸熱ピークがない。従つて、かような鉱物の常として従来非晶質二酸化マンガン鉱、マンガン土あるいは非晶質含水酸化マンガン鉱と見做されていた鉱物中には、しばしばバーネス鉱が包含されていたと推定される。よつて、このような外観を呈するバーネス鉱の例として、岩手県妻ノ神鉱山産、秋田県花岡鉱山産、福島県熱塩加納村産の試料について簡単に報告する。3 試料の X 線廻折線を第 3 表、D. T. A. 曲線を第 2 図に掲げた。

第 3 表 バーネス鉱の X 線粉末廻折線

Birness		妻ノ神		花岡		熱塩加納	
d	I	d	I	d	I	d	I
7.29	s	7.14	w	7.34	w	7.4	m
		*3.99	w	**4.84	w	4.11	w
3.60	w			3.40	m		
				2.95	w		
				2.75	w		
2.44	m	2.41	m	2.43	w	2.46	m
		*2.11	m	**2.16	w		
		*1.62	m	**1.82	w		
1.412	m	1.41	m	**1.54	w		
				1.42	m	1.42	w

* γ 型ラムスデル鉱. ** クリプトメレーン鉱.
(廻折線は全て拡散)

第 2 図 バーネス鉱の D. T. A. 曲線

D: 妻ノ神鉱山産 E: 花岡鉱山産 F: 熱塩加納村産

A. 岩手県妻ノ神鉱山産バーネス鉱¹³⁾ 本鉱は炭マンの表面を被覆していた黒色、塊状鉱で、比較的堅硬である。X 線廻折線はバーネス鉱の外に γ 型ラムスデル鉱を混入していることを示し、D. T. A. 曲線でも 580°C、930°C に γ 型ラムスデル鉱の吸熱ピークが認められ、バーネス鉱の存在は 630°C 小く緩慢な吸熱ピークで示されている。バーネス鉱のピーク温度はパイロルース鉱のそれに類似しているが、800°C でハウスマン鉱を生成していること、X 線廻折線からバーネス鉱と同定できた。

B. 秋田県花岡鉱山産バーネス鉱 試料は黒色、塊状、堅硬なマンガン鉱石(主に水マンガン鉱からなる)¹⁵⁾の外殻を囲繞している帯褐黒色、粉状鉱である。X 線廻折線はバーネス鉱とクリプトメレーン鉱の混合であつて、D. T. A. 曲線は 960°C 附近にクリプトメレーン鉱に由来する吸熱ピークを示すにすぎない。

C. 福島県熱塩加納村産バーネス鉱 旧会津赤沢鉱山²⁴⁾ 附近の溪流に露出していた帯褐色、土状鉱石で、X線廻折線、D. T. A. 曲線ともに大泉鉱山産バーネス鉱に類似している。なお、本試料の化学分析結果によると多量の褐鉄鉱を含有していたが、褐鉄鉱はX線廻折線と D. T. A. では検知されない。

7. 総 括

バーネス鉱の D. T. A. 曲線、加熱変化の基礎資料を得る為に、豊口鉱山、南股鉱山、大泉鉱山産バーネス鉱を用いてX線の並びに熱的方法を併用して検討し、次の結果を得た。

(1) 3 試料のX線廻折線は拡散した少数の廻折線のみが認められ、Birness 島産バーネス鉱のそれに良く一致する。なお、バーネス鉱は γ 型ラムズデル鉱、クリプトメレーン鉱等と密接に共生していることが多い。

(2) D. T. A. 曲線はパイロルース鉱、水マンガン鉱等のような D. T. A. に特徴的なピークがなく、660~750°C に極めて微小な吸熱ピークが存在するか、あるいはピークを認めることができない。

(3) バーネス鉱を加熱すると 600~800°C でハウスマン鉱へ移行する。バーネス鉱からハウスマン鉱への移行の際に、中間過程としてクリプトメレーン鉱を生成する場合と直接ハウスマン鉱に移行する場合があるが、何れにおいてもハウスマン鉱に移行する直前にバーネス鉱は一旦非晶質状態となり、次で加熱温度の上昇と加熱時間の延長によってハウスマン鉱の生成量を増加する。

(4) 実験結果にみられるバーネス鉱の特徴は、化学組成、D. T. A. 曲線、加熱変化が試料毎にやゝ変化することである。この変化はバーネス鉱の不規則性が試料毎に著しいことに起因するものであろう。

(5) 上述の基礎実験に用いた試料の外に、東北地方産の 3 試料のバーネス鉱を簡単に記載した。これらの本実験試料の産状を考察すると、バーネス鉱は稀産の鉱物でなく、比較的普通にマンガン鉱床から産出する鉱物の 1 つであることは明らかである。

本研究を発表するに当り、終始御指導を頂いた東北大学理学部竹内常彦教授、同選鉱製錬研究所南部松夫助教授に衷心より感謝の意を表する。なお、本実験試料の大半は南部松夫助教授の標本中から使用させて頂き、また試料の採取に際して大泉鉱山岩淵清行技師から多大の御援助を受けた。こゝに明記して両氏に感謝する。

追 記 岡田広吉、轟石の加熱変化について、本誌 45 巻 2 号、49. 脚註* に次を追加する。「本報文は日本岩石鉱物鉱床学会・日本鉱物学会・日本鉱山地質学会合同学術講演会(京都)において講演した南部松夫・岡田広吉・谷田勝俊、東北地方の 2・3 の轟石について(1960 年 10 月)の一部である。」

引 用 文 献

- 1) Jones, L. H. P. and Milne, A. A., Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland, Mineral. Mag., 31, 283~288, 1956.

- 2) 松野四郎, 二酸化マンガンの製法とその構造, 電気化学, **11**, 315~320, 1943.
- 3) McMurdie, H. F., Microscopic and diffraction studies on dry cell and their raw materials., Trans. Electrochem. Soc., **86**, 313~326, 1944.
- 4) McMurdie, H. F. and Golovato, E., Study of the modification of manganese dioxide., J. Res. Nat. Bur. Stand., **41**, 589~600, 1948.
- 5) Delano, P. H., Classification of manganese oxides., Ind. Eng. Chem., **42**, 523~527, 1950.
- 6) Feitknecht, W. und Marti, W., Über die oxydation von Mangan (II) —hydroxyd mit molekularem sauerstoff., Helv. Chimica Acta, **28**, 129~148, 1945.
- 7) Cole, W. F., Wadsley, A. D. and Walkley, A., An X-ray diffraction study of manganese dioxide, Trans. Electrochem. Soc., **92**, 133~158, 1947.
- 8) Butler, G. and Thirsk, H. R., Structural properties of some synthetically prepared manganese dioxides, J. Electrochem. Soc., **100**, 297~301, 1953.
- 9) 鵜飼保郎, 西村新一, 前田 喬, 二酸化マンガン鋳物の鋳物学的研究 (第1報), 鋳物, **2**, 431~446, 1956.
- 10) 針谷 宥, 原田準平, 北海道内二, 三の産地のマンガン土について, 鋳物, **3**, 300~313, 1957.
- 11) 南部松夫, 岡田広吉, 谷田勝俊, 東北地方 2, 3 の δ - MnO_2 について, 日本鋳物学会総会で講演, 1960 年 5 月.
- 12) Frondel, C., Marvin, U. B. and Ito, J., New data on Birnessite and Hollandite, Am. Mineral., **45**, 871~875, 1960.
- 13) 南部松夫, 北上山地の 2, 3 のマンガン鋳床の鋳石について, 岩手県, **29**~31, 22~25, 1959.
- 14) 南部松夫, 谷田勝俊, 岩手県豊口鋳山における二酸化マンガン鋳の漸移関係について, 岩鋳, **45**, 39~48, 1961.
- 15) 南部松夫, 岡田広吉, 桜井欽一, 水マンガン鋳の仮晶を有する 2, 3 のパイロルース鋳について, 東北大選研彙, **15**, 77~86, 1959.
- 16) 服部富雄, 山形県大泉鋳山銅・鉛・亜鉛鋳床調査報告, 地調月報, **2**, 326~333, 1951.
- 17) 岡田広吉, γ 型ラムスデル鋳の加熱変化について, 岩鋳, **43**, 229~238, 1959.
- 18) Kulp, J. L. and Perfetti, J. N., Thermal study of some manganese oxide minerals, Mineral. Mag., **29**, 239~251, 1950.
- 19) 大塚 淳, 湿式法における γ - MnO_2 の生成, (第1報), 電気化学, **25**, 486~488, 1957.
- 20) 岡田広吉, クリプトメレーン鋳の加熱変化について, 岩鋳, **44**, 23~33, 1960.
- 21) 庵木俊二, 三宅義三, 乾電池用二酸化マンガンの研究, (第1報), 人造二酸化マンガンの加熱変化について, 電気化学, **22**, 574~577, 1954.
- 22) Klingsberg, C. and Roy, R., Stability and interconvertibility of phases in the system Mn-O-OH, Am. Mineral., **44**, 819~838, 1959.
- 23) 南部松夫, 伊藤建三, α 型褐鉄鋳の加熱による赤鉄鋳化について, 東北大選研彙, **16**, 1~8, 1960.
- 24) 南部松夫, 岡田広吉, 福島県耶麻郡熱塩加納村北部の金屬鋳床, 福島県地下資源調査報告, (会津・中通り編), 福島県, 19~36, 1957.