その二 マ ン ガ ン 鉱 石

Manganese Ore

今 井 琢 也* (Takuya Imai)

金 子 美 道* (Harumichi Kaneko)

1. 緒 言

マンガン鉱石の用途は種々あるがその主用途は製鉄原料用（フェロマンガンの製造用，製鋼用）であり，このため JIS（日本工業規格）¹⁾に制定されたマンガン鉱石の分析成分も主として製鋼に関係ある諸成分である。即ちマンガンのケイ酸，鉄，リン，銅，アルミナ，二酸化マンガンを，化合物の分析法が規定されている。

しかしながらマンガン鉱石として取扱われるものは，構成するマンガン鉱物の種類が極めて多いばかりでなく，多種多様の他鉱物が混入してますますその複雑さを増している。この故に JIS 法では一応如何なる種類のマンガン鉱石にも適するように分析方法を定めたため複雑な点が少ない。ところが実際に我々が取扱う鉱石はほぼその産地が判つて居り，多少鉱物学の知識があればその主要鉱物が推定できる。（例えばケイ酸塩を主体とする鉱石と酸化物を主体とする鉱石との区別ができるのが普通である。）このように構成鉱物が異なるのに同一の分析法を採用するのは適当でないのはいうまでもないし，鉱石を使用するに当つてはその含有成分の量のみでなく含有せられる鉱物により製造法が異つてくる場合もあり得よう。例えばフェロアロイの一種であるシリコマンガンの製造において，鉱石中の SiO_2 が石英のように脈石として存在するときは比較的ケイ素が高い製品を得難く，バラ輝石(rhodonite, MnSiO_3)を主原料として通電量を大とすれば，容易に高品位の製品を得ることができるといわれている。このようなことが事実あるとすればマンガンは高くともバラ輝石を主要構成鉱物とする鉱石はケイ素の低いフェロマンガンの（ケイ素の少いシリコマンガンの見做し得る）製造の原料には不適当であるといえよう。即ち鉱石の含有成分がいくらかということと同時に有

* 日本電興株式会社技術課

効成分がいくらかということが製造に際して重要な問題となってくる。

一般に鉱石を分析するという意味は試料を完全に分解し指定成分を完全に捕捉定量することが必要条件であり、その分析結果は鉱石の含有成分を総合的に示されたものと解釈せられる。一方有効成分はその鉱石を構成する鉱物の種類と含有量により支配されるものである。我々の研究は分析方法を一定にした時求められた結果から構成鉱物が推定できはしないかという点より出発した。(例えば同じケイ酸塩鉱物でもバラ輝石のみは酸に不溶であり、同じ酸化マンガン鉱物でもその酸素量を定量してある程度分類が可能である)。以上の如き見地よりできるだけ単一鉱物よりなるマンガン鉱石 10 種について最初にその全分析を行い次に各鉱物に対する二三の考察を行つた。

2. 試 料

分析方法の検討に当つて当然必要とするものは含有量の判つた試料を使用することである。この目的には八幡製鉄所で調整された日本鉄鋼標準試料第 22 号マンガン鉱石を使用することとした。その分析結果を第 1 表 (1) に示す。第 1 表 (2) はこのマンガン鉱石の分析値から通常のケイ酸塩の分析結果に準じ酸化物として計算した結果である。

第 1 表 標準試料分析結果

(1) 分 析 値				(2) 計 算 値	
成 分	標 準 値	最 大 値	最 小 値	成 分	
Fe	3.19%	3.25%	3.10%	Fe ₂ O ₃	4.56%
SiO ₂	6.14	6.23	6.07	SiO ₂	6.14
Mn	49.23	49.57	48.75	MnO ₂	77.94
P	0.056	0.060	0.052	P ₂ O ₅	0.13
Cu	0.006	0.011	0.004	CuO	0.01
S	0.015	0.025	0.006	SO ₃	0.04
Al ₂ O ₃	6.18	6.28	6.00	Al ₂ O ₃	6.18
+H ₂ O	4.72	4.92	4.69	+H ₂ O	4.72
				計	99.72

次にマンガン鉱物の種類により分析法を検討するためにはできるだけ単一鉱物より構成されたマンガン鉱石を選ばねばならぬ。これは周知の如くマンガン鉱石自体が複雑な構成をもつたため非常に困難であつたが、幸に横浜大

学櫻井欽一、東京大学森博両氏の御援助を受け貴重な試料を提供して戴いたので、我々の手許の試料を加え第2表所載の試料をこれらの検討に使用することとした。

第2表 供試料の分析結果

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
産地	加藤	白丸	五百井	河津	湯沢	千珠	大槌	一ノ木	高千	ボンシカリベツ
主要鉱物	アラバ ンド鉱	ブラウ ン鉱	ハウス マン鉱	軟マン ガン鉱	水マン ガン鉱	硬マン ガン鉱	バラ輝 石	テフロ 石	イネス 石	菱マン ガン鉱
Mn	51.91	%	%	%	%	%	%	%	%	%
(MnO)	—	66.53	66.04	77.27	78.48	72.43	34.79	58.68	29.93	51.79
SiO ₂	9.88	15.78	11.84	1.24	0.22	0.52	54.56	26.70	46.92	1.20
Fe	6.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(FeO)	—	—	0.29	—	—	—	0.24	1.22	0.42	2.40
(Fe ₂ O ₃)	—	1.47	0.65	0.16	0.02	1.03	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	5.98	3.61	4.37	0.16	0.18	0.41	0.61	2.84	1.10	n.
CaO	0.01	1.30	0.03	0.01	tr.	0.10	0.79	0.62	4.15	0.01
MgO	—	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
BaO	n.	1.22	n.	0.06	n.	1.03	n.	n.	n.	n.
Cu	0.05	—	tr.	—	—	—	—	—	—	—
(CuO)	—	0.03	—	0.03	0.16	0.03	0.20	n.	n.	—
S	23.14	—	0.04	—	—	—	—	—	—	—
(SO ₃)	—	0.38	—	0.03	0.04	0.10	0.30	0.02	0.13	1.09
P ₂ O ₅	0.01	0.10	0.10	0.10	0.10	0.15	0.07	0.14	n.	0.01
CO ₂	—	—	9.35	—	—	—	6.95	9.20	5.58	38.92
O	1.49*	5.76	4.71	17.12	17.03	15.39	—	n.	—	—
+H ₂ O	—	3.82**	—	3.03	0.67	5.62	0.56	n.	8.78	n.
-H ₂ O	1.08	0.22	0.20	0.86	0.80	2.38	0.32	0.20	2.46	0.01
Total	99.68	100.28	97.62	100.07	99.31	99.19	99.12	99.62	99.47	95.49

但し * 計算値. ** CO₂+H₂O

主要鉱物名の記載は吉村豊文の報文¹⁾を参考とした

第2表の検定成分以外に各種の報文から^{3)~13)}存在を予想されるものにLi₂O, K₂O, Na₂O, ZnO, NiO, CoO, PbO, B₂O₃, V₂O₃, SnO₂, TiO₂, WO₃, F₂, Cl₂及び稀土類元素等、また表中にも空欄となつている未分析の成分がある。これは主としてJISに規定されざる成分であり、マンガン鉱石としての実用性からいつでも重大な意義をもたぬと考えられ、検討より一応除外し

た。次に第 2 表の供試料の組成を分析結果から簡単に考察する。

試料 No. 1 栃木県加蘇鉱山産。黒色で金属光沢を示す塊状の試料で粉末は褐緑色を帯びる。主要鉱物はアラバンド鉱 (alabandite MnS) で含有量は約 54% である。他にテフロ石 (tephroite) が相当量存在すると考えられる。加蘇鉱山産マンガン鉱石については吉村豊文その他の詳しい報文¹⁴⁾がある。

試料 No. 2 東京都白丸鉱山産。黒色塊状。主要鉱物はブラウン鉱 (Braunite $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$) で含有量は約 86%。他にバラ輝石、菱マンガン鉱、石英等が夾雑されている。ブラウン鉱は古来 Mn_2O_3 と記載されていたが、近時上記の $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ が正しいものとされ、その結晶が明かにされると共に、従来の記載が疑問視されている。¹⁵⁾

試料 No. 3 滋賀県五百井鉱山産。黒褐色で粉末は赤褐色を呈する。主要鉱物はハウスマン鉱 (hausmannite Mn_3O_4) で含有量は約 66%，他にテフロ石、石英等を相当量含有すると考えられる。五百井鉱山産のハウスマン鉱に関しては白水晴雄の報文¹⁹⁾がある。

試料 No. 4 静岡県河津鉱山産。黒色塊状。主要鉱物は軟マンガン鉱 (pyrolusite MnO_2) で 93.5% 以上を含有する。

試料 No. 5 北海道湯沢鉱山産。黒鉛状光沢の結晶。肉眼鑑定によれば極めて純粋な水マンガン鉱 (manganite $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であると思われたが、分析結果は MnO_2 量が多く Manganite の組成式には一致していない。結晶内部が本質的に MnO_2 であるのが、試料調製の時あるいはその後に変質したものか、この点は未確認である。

試料 No. 6 岐阜県千珠鉱山産。黒色金属状塊。主要鉱物は硬マンガン鉱 (psilomelane $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) で MnO_2 約 84% を含有する。従つて殆んど純粋な硬マンガン鉱と考えてよい。

試料 No. 7 岩手県大槌鉱山産。桃紅色塊状鉱石。肉眼観察によれば大部分バラ輝石 (rhodonite MnSiO_3) の如く感ぜられたが、 CO_2 量が多く、これが菱マンガン鉱として存在すると考えれば、バラ輝石として含有される量は約 44% 程度、残りは菱マンガン鉱約 18%，他にテフロ石、石英等を若干混在している。

試料 No. 8 福島県一ノ木鉱山産。灰色塊状鉱石。 CO_2 を無視すれば比較的テフロ石 (tephroite Mn_2SiO_4) の理論式に一致するが、 CO_2 が炭酸塩として MnCO_3 、 CaCO_3 等の形で混入しているとすればテフロ石の含有量は 62%，菱マンガン鉱は約 23% 含有されることになる。テフロ石は一般に相

当量の鉄を含有したものが多く、¹⁷⁾¹⁸⁾ この試料は少いのが特徴的である。

試料 No. 9 新潟県佐渡高千鉱山産。灰白色セシ維状結晶。主要鉱物がイネス石 (inesite $2(\text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であるとすればその含有率は約 55 % 程度であつて、他に相当量の石英、方解石、菱マンガン鉱等を含む。佐渡高千鉱山のイネス石については坪谷幸六の報文¹⁹⁾がある。

試料 No. 10 北海道ボンシカリベツ産。薄桃色塊状鉱石。主構成鉱物は菱マンガン鉱 (rhodochrosite MnCO_3) であるが、分析結果は他鉱物の存在を暗示する。菱マンガン鉱の含有量は約 84 % である。最近マンガン炭酸塩鉱物の成分検討を北原順一が報告した。²⁰⁾

3. 化学分析方法

定量すべき成分は先に述べたとおり Mn, SiO_2 , Fe, P, S, Al_2O_3 , Cu, MnO_2 を主体とし、 $-\text{H}_2\text{O}$, $+\text{H}_2\text{O}$, CO_2 等を併せ検討することとした。JIS¹⁾においては $+\text{H}_2\text{O}$ (JIS M8231), Mn (同 8232), MnO_2 (同 8233), Fe (8234), SiO_2 (同 8235), P (同 8236), S (同 8237), Cu (同 8238), Al_2O_3 (同 8239) の各成分が分析方法が規定されて居り、何れも分解時には酸を使用し未分解残分を融解処理しているものが多いが、我々はこの分解方法でどの程度の含有成分の抽出で可能であるかを最初に検討する目的で分析を行った。第 3 表にこれらの分析方法を表示する。

第 3 表 マンガン鉱石の標準分析方法 (JIS)

検定成分	マンガン	鉄	ケイ酸	リン	銅	アルミナ
試料分解法	王 水	塩 酸	王 水	王 水	王 水	王 水
脱水法	硫酸白煙	蒸発乾固	蒸発乾固	蒸発乾固	蒸発乾固	蒸発乾固
残分処理法	融 解	融 解	融 解	融 解	融 解	硫弗酸処 物後融解
定量方法	蒼鉛酸ナトリ ウム法又は過 マンガン酸カリ ウム直接滴 定法	チンメルマン ーラインハル ト法	重量法	容量法	容量法	重量法

上表で使用される酸は検定成分によつて多少異なるが、鉱物によつては変更されて居らない。従つて酸により試料を分解した際の各成分の分析結果を第 4 表に表示する。(SiO₂ の項は省略する)

1. マンガン

マンガンの定量方法は蒼鉛酸ナトリウム法 (bismuthate 法)²¹⁾, 過マンガ

第 4 表 マンガン鉱石の酸分解法による分析結果 (%)

検定成分 試料	Mn		Fe		P		Cu		Al ₂ O ₃	
	F	R	F	R	F	R	F	R	F	R
1	51.91	n.	6.13	n.	0.006	n.	0.05	n.	5.98	n.
2	50.61	0.88	0.89	0.15	0.042	n.	0.02	tr.	3.60	0.01
3	51.19	n.	0.68	n.	0.043	n.	tr.	n.	4.37	n.
4	59.89	n.	0.11	n.	0.044	n.	0.02	n.	0.16	n.
5	58.57	n	tr.	0.02	0.044	n.	0.13	n.	0.18	n.
6	56.13	n.	0.69	0.03	0.067	n.	0.02	tr.	0.35	0.06
7	10.52	16.43	0.05	0.14	0.026	0.002	0.02	tr.	0.23	0.28
8	38.93	6.55	0.91	0.04	0.054	0.006	n.	n.	2.50	0.34
9	22.55	0.65	0.29	0.03	tr.	tr.	n.	n.	0.83	0.27
10	40.14	n.	1.87	n.	0.002	n.	tr.	n.	n.	n.
定量方法	Volhard		amalgam		molybdate		iodine		phosphate	

F…濾液として抽出せられた成分含量；R…残分中に残留した成分含量

ン酸カリウム直接滴定法 (Volhard 法)²⁴⁾、塩素酸塩法 (Williams 法)²³⁾、ピロリン酸塩法 (pyrophosphate 法)²⁴⁾、亜ヒ酸塩法 (arsenate 法)²⁵⁾、過硫酸アンモニウム法 (persulfate 法)²⁶⁾ 等が知られて居り、前二者は JIS 法 (M 8232) に採用されている。第 4 表によれば酸分解法で残分中にマンガンの残った試料は No. 2 (主要鉱物ブラウン鉱)、No. 7 (同バラ輝石)、No. 8 (同テフロ石)、No. 9 (同イネス石) であつて、ケイ酸塩鉱物を含有するものは最初より融解法によるのが得策であろうと思われる。しかし No. 2 ではブラウン鉱中の MnSiO_3 部分のみが不溶解物として残存したともいえる。同様にケイ酸塩鉱物でも正ケイ酸塩 (テフロ石) については、これを包含すると考えられる No. 1, No. 3 試料が完全に酸で分解している事実から、酸で分解不能の鉱物はメタケイ酸塩 (バラ輝石) のみであるとの仮定が成立するかも知れない。また炭酸ガスの量を考慮に入れると No. 7, No. 8 の可溶部分の主要鉱物が菱マンガン鉱、テフロ石であり、不溶部分がバラ輝石であるとすれば全く前述の仮定にも一致する。分解に使用する酸は JIS では一様に塩酸或いは塩酸と硝酸になつているが、マンガンが Mn^{++} で存在するときのみに適当であつた。しかしながら酸化マンガン鉱物を主体とする鉱石は一般に Mn^{++} を主成分とする場合は少く、硝酸と過酸化水素水で分解する方が

容易である。過酸化水素水を使用して分解が促進できなかったのは No. 3, No. 4, No. 5, No. 6 の各試料である。

2. 鉄, アルミナ, ケイ酸, 銅

特殊な例として No. 5 (主要鉱物水マンガン鉱) の鉄, No. 6 (同硬マンガン鉱) の鉄, アルミナが少量ずつ残分中に不溶物として残っているが, これは特殊な不溶鉱物が共存する爲と考えられ, 含有量も少く鉱石分析の際無視してよいであろう。(JIS 法も鉄の分析方法として特殊の場合以外は残分処理を省いている。)

鉄の定量方法は amalgam 法²⁾を採用したが JIS 法と精度が余り変らないから日常法として馴れた方法を採用すればよい。

アルミナの定量にはリン酸アルミニウムとして秤量するのが適当である²⁸⁾。一般にマンガン鉱石はリンの含有量が比較的高いものが多いから, 水酸化アルミニウムを強熱してアルミナとする方法は好ましくない。

ケイ酸の場合は試料の分解法についてマンガンの項で述べたと同様なことがいえる。即ち分解後硫酸白煙法で脱水分離し, 不純ケイ酸を強熱秤量してから硫フツ酸処理を行う常法によつた。

銅の含量はいずれも微量でありかつ酸に不溶の鉱物は稀であるから, 残分は無視してもかまわない。

3. リン

リンの定量の際に過酸化水素水や塩酸で分解処理すると一部揮散するおそれがある。従つて第 4 表の結果はいずれも王水分解法の結果である。No. 7 (主要鉱物バロ輝石), No. 8 (同テフロ石) を除き概してよい結果を得られたが, ケイ酸塩中如何なる形で不溶性のリンが共存するか判明しないが, 残分中のリン残量は極めて微量であり残分処理を省略してよいであろう。ただし同様な検討を八幡製鉄所が行い, 平均 0.004 % のリンを残分中から捕捉している²⁹⁾。

4. 硫黄

JIS 法では硫酸バリウムとする重量法を採用しているが, マンガン鉱石中にはバリウム等の妨害元素を含有する場合があるから³⁰⁾ 融解法を採用しないと危険であり, 分析に長時間を要する³¹⁾。我々は試料を 1350~1400°C で直接燃焼させて硫黄を追出し, 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する方法を採用した。本法は鉄鉱石の分析に使用され好結果を得られている^{32)~35)}。

5. 炭酸ガス

JIS 法には規定されていないが鉄鋼の分析方法に使用されている燃焼容量法³⁵⁾を採用した。一般には湿式法が採用されていることが多い³⁷⁾。

6. バライタ, ライム, マグネシア

バリウムは硫酸バリウムとして全量残分中に残留するから不純ケイ酸を硫酸処理後、炭酸ナトリウム融解をなし更に硫酸バリウムとして定量し³¹⁾, ライム, マグネシアは通常のケイ酸塩分析方法に準じ, 鉄, アルミニウム分離後の濾液より定量した³⁸⁾。

7. 水 分

JIS 法¹⁾に準じた。強熱後マンガンの酸化物は総て Mn_2O_3 になるとし, 減量と炭酸ガス量から大凡の見当をつけることは可能であるが多少危険である。 $+\text{H}_2\text{O}$ を定量する際の燃焼温度は約 $750\sim 800^\circ\text{C}$ とした³⁹⁾。

8. 酸 素

JIS (M8233) では二酸化マンガンの分析方法として記載せられ, 分析書では有効酸素として記載⁴⁰⁾ されている酸素をいうのであるが, 我々は MnO を基準とした場合の余剰酸素量と規定する。従つてマンガンと結合していない酸素も定量せられるであろうし, 硫酸を消費する諸成分および過マンガン酸カリウムを消費する諸成分によつて或る程度分析結果が左右されるであろう。分析方法は JIS 法¹⁾ に準じた。

4. 結 語

以上でマンガン鉱石の鉱物別分析方法の検討結果を報告した。マンガン鉱石については今後更に顕微鏡, X 線等の力を借り分析方法を詳しく規定し, これら分析結果から鉱石の大凡の組成を推定し, 製錬方法その他に役立てたいと考えている。

本研究に寄せられた東京大学伊藤貞市, 片山信夫, 東芝マツダ研究所犬塚英夫, 多田格三諸氏の御教示と, 試料の提供に協力せられた東京大学森博, 横浜大学櫻井欽一両氏に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 日本工業標準調査会: JIS M 8231 (1952)
- 2) 吉村豊文: 鉱物 1 201 (1953)
- 3) 北原順一: 岩礦 34 87 (1950)
- 4) 小崎正武: Bull. I. P. C. R., 7 541 (1927)

- 5) 原田準平: 北大理紀要 3 355 (1936)
- 6) G. Steiger: Z. Krist., 47 581 (1910)
- 7) A. Hamberg: G. För. Förh., 12 586 (1890)
- 8) 吉村豊文: 地質 45 91 (1938)
- 9) 吉村豊文: 岩礦 25 21 (1940)
- 10) L. J. Igelström: Z. Krist., 23 590 (1894)
- 11) 浜口博: 日化, 1 1 (1939)
- 12) 吉村豊文, 白水晴雄, 安部善信: 地質西日本支部講演 (1950)
- 13) J. H. Collins: Min. Mag., 3 89 (1879)
- 14) 吉村豊文: “日本のマンガン鉱床” 82 (1952)
- 15) 伊藤貞市, 桜井欽一: “日本鉱物誌” 上巻 205 (1957)
- 16) 白水晴雄: 九大理紀要 3 71 (1949)
- 17) 大森啓一, 長谷川修三, 石井瑞郎: 岩礦 34 107 (1950)
- 18) 柴田秀賢: 地質 46 511 (1925)
- 19) 坪谷幸六: 地質 41 544 (1934)
- 20) 北原順一: 地質 56 471 (1950)
- 21) T. R. Cuninghame & R. W. Coltman: J. Ind. Eng. Chem., 16 58 (1924)
- 22) J. Volhard: Chem. News, 40 207 (1879)
- 23) F. W. Williams: Trans. Am. Inst. Min. Eng., 10 100 (1881)
- 24) W. Gibbs: Z. Anal. Chem., 7 101 (1868)
- 25) I. M. Kolthoff & E. B. Sandell: “Textbook of Quant. Inorg. Anal.” 673 (1937)
- 26) H. E. Walters: Chem. News, 84 239 (1901)
- 27) 中園環: 日化 42 526 (1921)
- 28) G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman & H. A. Bright: “Chem. Anal. of Iron & Steel” 545 (1931)
- 29) 八幡製鉄所: “規格統一調査報告会” 48 (1935)
- 30) 前出 14) 90
- 31) 前出 28) 543
- 32) 石丸三郎: 日化 58 257 (1937)
- 33) 松井元太郎: 工化 40 258 (1937)
- 34) D. A. Gotta: Z. anal. Chem., 112 7 (1938)
- 35) 井上和夫, 南山秀夫, 今野哲雄: 日化 63 1095 (1942)
- 36) J. Wirtz: Stahl u. Eisen 33 449 (1913)
- 37) 木村健二郎: “無機定量分析” 477 (1949) 他
- 38) A. W. Groves: “Silicate Anal.” 60 (1951)
- 39) 前出 29) 46 (1934)
- 40) 加藤虎郎: “標準定量分析法” 438 (1944) 他