鉱 物 学 雑 誌

第16巻

第4号

1984年3月

論 説

長周期 todorokite と MnO_2 系鉱物の構造

三 浦 裕 行*

針 谷 宥*

Todorokite with Long Spacing and Structure of Manganese Dioxide Minerals

Hiroyuki MIURA and Yu HARIYA

Abstract

Re-examination of X-ray powder diffraction of todorokite from the Todoroki mine was carried out. We recognize that the diffraction peak of $19.3 \text{ \AA}$ shows the existence of long spacing in the direction of c axis.

Calculated unit cell parameters are as follows,

$$a = 9.79 \text{ \AA}, \quad b = 2.86 \text{ \AA}, \quad c = 19.50 \text{ \AA}.$$

Todorokite from Urizukuri, Yamaguchi Prefecture also have $19.3 \text{ \AA}$ diffraction peak. Such a long spacing may be common in todorokite structure.

1. はじめに

MnO_2 系の鉱物には多くの種類が知られているが、一般に微細な結晶の集合体であり、低結晶度のものであるため、構造や分類については未解決な点が少なからず残されている。近年 Burns and Burns (1977) や Giovanoli (1980) などによって結晶構造に基づく分類の提案がなされ、todorokite については、その結晶形態から $[\text{MnO}_6]$ 八面体の結合によるトンネル構造が提案されている。他方 Chukhrov *et al.* (1978) は電子線回折法による検討の結果、産地産状により異なる格子定数を持つ todorokite が存在することを報告している。

1983年11月7日受理

* 北海道大学理学部地質学鉱物学教室

Department of Geology and Mineralogy, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo 060

筆者等は吉村豊文 (1934) によって新鉱物として記載された北海道轟鉱山産の todorokite について加熱実験と X 線的検討を行い、長周期構造を有するものであることを確めた。ここでは轟鉱山産模式標本の todorokite の再検討結果を記述し、合わせて MnO_2 系鉱物の分類、特に todorokite 分類上の位置を考察する。

2. MnO_2 系鉱物の構造

MnO_2 系鉱物の構造を形成している基本単位は $[\text{MnO}_6]$ 八面体であり、これが稜を共有して鎖状構造と層状構造とに大きく 2 分することができる。鎖状構造においては鎖同志の組合せにより構造中に種々の大きさのトンネルを生じるものがあり、トンネル構造と呼ばれる。todorokite は Turner and Buseck (1981) によれば三重鎖によるトンネル構造を持つものとして報告されている。 MnO_2 系鉱物では $[\text{MnO}_6]$ 八面体の結合様式が重要であるので、これに基づく構造について概観する。

a) 鎖状構造

pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$) は比重が 5.1~5.2 と他の二酸化マンガン鉱物と比較して最も重く、したがって MnO_2 系鉱物中では最も密に充填された構造を持つであろうと推定される。実際本鉱物は rutile 構造をとり $[\text{MnO}_6]$ 八面体が稜を共有して c 軸方向につながった単鎖を形成している。[110] に沿って酸素の六方最密充填層がみられ、正方晶系に属する対称を与える (Fig. 1-a)。一方同じ化学組成をもつ ramsdellite の結晶構造は、 $[\text{MnO}_6]$ 八面体の二重鎖を基本としている (Bystrom, 1949)。それぞれの二重鎖は稜を共有し、Fig. 1-b に見られる構造をとる (Clark, 1972)。

Fig. 1. Structures of manganese dioxide minerals after Clak(1972)

b 軸方向へのくり返し単位が Pyrolusite のおよそ 2 倍となる為、斜方晶系に属する対称を示す。hollandite-cryptomelane あるいは α - MnO_2 と呼ばれるグループは化学式で $\text{AMn}_8\text{O}_{16} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ と示され、A の位置に入るイオンによって次のように区別されている。

Ba	hollandite
K	cryptomelane
Na	manjiroite
Pb	coronadite

$[\text{MnO}_6]$ 八面体は二重鎖をつくり、Fig. 1-c に示されるように組合わされる。このため大きなトンネルを生じ、Ba, K, Na, Pb, H_2O などのイオンや分子がこの空隙を満たしている。このような構造は $[\text{MnO}_6]$ 八面体を基本単位として、 2×2 構造と示すことができる。psilomelane は hollandite の構造に類似している。すなわち $[\text{MnO}_6]$ 八面体の三重鎖と二重鎖とで構成され、 3×2 構造と表示される (Potter and Rossman, 1979)。このため hollandite より更に大きなトンネル構造をもっている。hollandite や cryptomelane と同じようにトンネルは Ba, K, H_2O のようなイオンや分子で占められる (Fig. 1-d)。

b) 層状構造

MnO_2 系鉱物の構造上のもうひとつのグループとして層状構造をとるものがある。たとえば chalcophanite ($\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) は $[\text{MnO}_6]$ 八面体の層と H_2O の層とから成り、この両層の間に Zn が介在する構造をとる (Wadswley, 1952)。すなわち c 軸方向に $\text{O-Mn-Zn-H}_2\text{O-Zn-O-Mn-O}$ の配列をなす。 $[\text{MnO}_6]$ 八面体の層間距離は $7.16 \text{ \AA}$ である。また lithiophorite (Al, Li) MnO_2 (OH) では $[\text{MnO}_6]$ 八面体による層が Al, OH により結合されて $\text{O-Mn-O-OH-(Al, Li)-OH-O-Mn-O}$ の配列をとっている。birnessite も同様な層状構造をなし c 軸方向に $7.2 \text{ \AA}$ の周期をもった $[\text{MnO}_6]$ 八面体層により構成されている (Giovanoli *et al.*, 1970)。

c) todorokite の構造

todorokite については構造解析を行えるような単結晶の得られないこともあり、その構造については不明な点も多い。近年電子顕微鏡写真や電子線回折により得られたデータからその構造について検討が加えられている。Straczek *et al.* (1960) は電子線回折により斜方晶系、あるいは $\beta=90^\circ$ の単斜晶系であり、格子定数は $a=9.75 \text{ \AA}$, $b=2.84 \text{ \AA}$, $c=9.59 \text{ \AA}$ であるとした。したがって $9.6 \text{ \AA}$ の回折線は (001), $4.8 \text{ \AA}$ の回折線は (002) と指数付けられる。一方 Faulring (1961) は針状結晶の X 線回折から擬斜方晶系あるいは三斜晶系であり、格子定数は $a=9.65 \text{ \AA}$, $b=10.29 \text{ \AA}$, $c=2.84 \text{ \AA}$, $\alpha, \beta, \gamma=90^\circ$ であるとした。これにしたがうと Straczek *et al.* による (001), (002) の回折線はそれぞれ (100), (200) の指数になる。一般には Straczek らによる結晶軸を採用することが多いので、ここでもこれに準ずることとする。化学式は $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と示され、Mn イオンに 2 価、4 価のものが存在すること、および Ca, Mg などの金属原子を取り込んでいることが特徴的である。

X線粉末回折では $9.6 \text{ \AA}$, $4.80 \text{ \AA}$, $2.40 \text{ \AA}$ に特徴的な回折線をしめすが、lithiophorite も $9.45 \text{ \AA}$, $4.71 \text{ \AA}$, $2.37 \text{ \AA}$ に同様な回折線がみられるという類似性から、todorokite も同様な層状構造を有

するのではないかと考えられた (Burns and Grütter, 1956)。一方 lithiophorite は、その構造中に todorokite のようには Na^+ などの陽イオンを取り込むことの出来ないこと、結晶形態の比較では lithiophorite には層状構造に由来する (001) に平行な劈開がみられるのに対し、todorokite では (001) と (100) との2方向に劈開があり、これはトンネル構造の hollandite や psilomelane などと同様の性質である事等から todorokite の構造はそれらと類似の三重鎖による立体構造をもち、これによるトンネル (Fig. 1-e) 中に大きな陽イオンや H_2O を保持することができるのでであろうと考えられている (Burns and Burns, 1977)。一方 Potter and Rossman (1979) は二酸化マンガン鉱物の赤外吸収スペクトルを調べ、 $[\text{MnO}_6]$ 八面体間の結合様式との関係を考察しているが、彼等によると todorokite は層状構造とも考えられるスペクトルを示すという。

todorokite の結晶構造の解釈にこのような混乱の生じる理由のひとつに、この構造自体が、かなりの乱れを持っていることが考えられる。Chukhrov *et al.* (1978) はキューバ産 todorokite の電子線回折のデータから a 軸の周期が $9.75 \text{ \AA}$, $14.6 \text{ \AA}$, $24.4 \text{ \AA}$ のものの存在を報告しており、それぞれ $4.88 \text{ \AA}$ の整数倍になっていることから、以下のような各種の周期を持った todorokite の存在を考えた。

todorokite I	$4.88 \text{ \AA} \times 1$
todorokite II	$4.88 \text{ \AA} \times 2$
todorokite III	$4.88 \text{ \AA} \times 3$
todorokite IV	$4.88 \text{ \AA} \times 4$
todorokite V	$4.88 \text{ \AA} \times 5$

彼らが天然からの産出を確認したのは II, III, V のタイプのもので、タイプ IV, すなわち $a=19.5 \text{ \AA}$ のものも天然に存在するであろうと考えた。Turner and Buseck (1981) は透過型電子顕微鏡により種々の大きさのトンネル構造の存在を示し、基本の 3×4 の構造中に、 3×4 , 3×5 の構造が無秩序に分布していると報告した。彼らは Chukhrov たちによる todorokite II, III, V はそれぞれ、 3×3 , 3×5 , 3×9 の構造をとっていると解釈している。

3. todorokite の長周期構造

筆者らは吉村 (1934) によって記載された北海道轟鉱山産の todorokite の X 線粉末回折法による再検討を試みた。用いた試料は銀灰色～銀黒色で、土状あるいは金属光沢を示し、粉末では光沢を伴う黒色～銀黒色である。微細な針状、繊維状の結晶が平行に配列し、針状の長軸にそって劈開が見られ、劈開面は金属光沢を示す。

X 線粉末回折は理学電機製 X 線ディフラクトメーターを用い、回折条件は $\text{Cu-K}\alpha$, 35 Kv , 20 mA , とした。divergence slit, scatter slit が各々 $1/2^\circ$, receiving slit が 0.3 mm , グラファイトモノクロメーターを使用した。試料はシリコン単結晶板に水あるいはアルコールで固定し、バックグラウンド比を極力おさえることを考えた。その結果は現在まで得られている他産地の todorokite とともに Table 1 に示した。従来は $10 \text{ \AA}$ 以上の d 値を持つ回折線は報告されていなかったが、轟鉱山産の試料では $19.3 \text{ \AA}$ に回折線が認められ、これは最強線 $9.6 \text{ \AA}$ (Straczek による指数で (001)) の

Table 1. X-ray diffraction data for todorokite

Farragudo* Portugal		Charco Redondo* Cuba		Todoroki* Japan		Huttenberg* Austria		Romaneche* France		this work Todoroki	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
10	9.56	10	9.60	10	9.68	10	9.60	10	9.58	1	19.3
8	4.80	1/4d	7.13	1/4d	7.15	3	7.02	2	6.98	10	9.69
		8	4.80	8	4.80	8	4.79	8	4.79	5	4.83
		1d	4.45	1/2d	4.45					2	4.48
						1	3.48	3	3.48		
		1/2d	3.40								
4	3.19	1	3.20	3/2	3.22	1/2	3.21	1	3.22	2	3.22
1/2	3.11	1	3.10			3	3.10				
								1/2d	2.98		
								1/2d	2.88		
2	2.46	3	2.46	2	2.46	2	2.46			5	2.46
4	2.40	5	2.40	4	2.39	5	2.40	4	2.41	6	2.40
3	2.34	4	2.34	3/2	2.34	2	2.33	2	2.36	3	2.35
3	2.23	2	2.23	2	2.22	2	2.23	3	2.19	1	2.23
		1/2d	2.13	1/2d	2.15	2	2.15	1/4	2.15		
3	1.98	2	1.98	2	1.98	1	2.00			2	1.99
2	1.93	1/2	1.92	1/2	1.92						
								1/2	1.83		
1	1.78	1	1.78								
1	1.74	1	1.74	1	1.75	1/4d	1.73			1	1.76
		1/2	1.68								
1	1.54	1	1.53	1/2	1.54	1	1.55	1/2	1.56	1	1.54
		3	1.49								
3	1.42	2	1.42	3	1.42	4	1.43	1	1.43	2	1.42
2	1.39	1	1.39	1	1.39	1/2	1.40	1/4	1.40		

d=diffuse line

* after Frondel et al. (1960)

2倍にあたる。定向配位試料では 9.6 Å, 4.8 Å などの回折強度が増加するが, 19.3 Å の回折強度も増すことが観察される。

この 19.3 Å の回折線は, 従来の (001) の 2 倍に相当すること, 定向配位や加熱によって他の (00 l) 線と同じ挙動を示すことなどから仮に (001) の指数付けを行い, Straczek の結晶軸のとり方にしたがって格子定数を計算すると下記ようになる。

$$a = 9.79 \pm 0.06 \text{ \AA}$$

$$b = 2.86 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 19.50 \pm 0.24 \text{ \AA}$$

Straczek による結晶軸のとり方にしたがえば, $[\text{MnO}_6]$ 八面体による 3×3 構造において $[\text{MnO}_6]$ 八面体の 3 個ずつ並んだ方向が a 軸, c 軸であり, 両軸に垂直な方向に b 軸があり, トンネルもこの方向に存在している。轟鉦山産長周期 todorokite においてもトンネルは b 軸方向に存在しており, 長周期構造はこれと垂直な c 軸方向にある。すなわち, c 軸方向に $[\text{MnO}_6]$ 八面体が 7 個並んだ 3×7 構造が存在すると考えられる。Chukhrov らの報告した構造とは長周期をしめす軸の方向が異っているが, 筆者らは Straczek の結晶軸のとり方にしたがっており, 構造の詳細については, 将来の結晶構造解析をまたなければならない。

4. 長周期 todorokite の加熱実験

轟鉦山産 todorokite の H_2O の性質と構造との関係を知るために, 加熱による H_2O と O_2 との脱出温度を測定した。試料を He 雰囲気とした赤外線イメージ炉で, $10^\circ/\text{分}$ の昇温速度で加熱した。ガス組成は四重極型質量分析装置を用いて測定し, その結果を Fig. 2 に示した。試料はまず

Fig. 2. Mass-spectrometric thermal analysis for todorokite

Fig. 3. Variation of cell parameters of todorokite at high temperature

110°C で加熱保持し、附着水の放出が終了した後に再び昇温、加熱を行った。 H_2O の放出は 200°C 付近に頂点を有する連続曲線を描き、330°C で定常に達する。

todorokite の加熱による格子定数の変化をみるため、試料を所定温度に 10 分間保持した後常温まで放冷した。150°C と 350°C 加熱試料の X 線粉末回折実験結果を原試料の結果とともに Table 2 に示し、また格子定数の温度変化を Fig. 3 に示した。400°C 以上では回折強度が著しく弱まり、特に 19.3 Å の回折線は 200°C 以上では観察できなくなる。Fig. 3 にみられるように H_2O の放出

Table 2 X-ray diffraction data for todorokite before and after heating

h	k	l	room temp d (Å)	150°C d (Å)	350°C d (Å)
0	0	1	19.3	19.0	?
0	0	2	9.69	9.51	9.21
0	0	4	4.83	4.73	4.65
			4.48	4.33	4.53
0	0	6	3.22	3.15	3.03
				3.03	
0	1	4	2.46	2.42	2.42
0	0	8	2.40	2.38	2.35
			2.35		
2	1	4	2.23	2.09	2.10
3	1	4	1.99	1.99	1.99
			1.76	1.75	1.76
			1.54	1.53	1.53
0	2	0	1.42	1.42	1.42

と軸方向の収縮とはほぼ対応しており、 H_2O の放出が終了すると収縮も停止する。収縮はc軸方向に限られ、a軸やb軸方向ではほとんど変化が見られない。150°C で加熱処理した試料を常温、常圧下に1か月間水中に放置しても結晶格子の大きさに変化は無く、復水の傾向は認められなかった。

O_2 に関しては 500°C に放出のピークを示し、todorokite は bixbyite の構造を経ず、直接 hausmannite に変化する。

5. おわりに

北海道轟鉾山産の todorokite の X 線粉末回折による再検討を行った結果、19.3 Å の回折線を見出した。これは従来考えていたc軸方向の周期の2倍の大きさの長周期構造の存在を意味していると考えられ、同様な事実は山口県瓜作産の todorokite においても観察された。このような長周期 todorokite は普遍的に産出する可能性があり、今後結晶構造解析や化学分析を含めた詳細な再検討が必要とされる。

近年、深海底マンガン団塊の研究が進み、Co, Ni, Cu などの金属元素は todorokite に濃集していることが明らかになり、構造との関係や、その生成環境に興味がもたれる。

謝 辞

本研究は特定研究「機能性セラミックスの研究」(代表者・大阪大学小泉光恵教授)の研究費の1部を使用させていただき、また総合研究(A)、代表者広島大学柿谷 悟教授の研究集会で発表したものである。両代表者に深く感謝致します。また山口大学渋谷五郎教授、萩高等学校原田進造氏には山口県瓜作産の todorokite について貴重な御助言をいただいた。厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Burns, R. G. and Burns, V. M. : *Marine Manganese Deposits*, 185-248 (1977)
- 2) Buser, W. and Grüter, A. : *Schw. Min. Petrogr. Mitt.*, **36**, 49-62 (1956)
- 3) Bystrom, A. M. : *Acta Chemica Scandinavica*, **3**, 163-173 (1949)
- 4) Chukhrov, F. V., Gorshkov, A. I., Sivtsov, A. V., Bersovskaya, V. V. : *Nature*, **278**, 631-632 (1979)
- 5) Chukhrov, F. V., Gorshkov, A. I., Sivtsov, A. V., Bersovskaya, V. V. : *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Geol.*, **12**, 86-95 (1978)
- 6) Clark, M. : *The Structure of Non-Molecular Solids*, Applied Science Publishers, London (1972)
- 7) Faulring, G. M. : *Advances in X-ray Analysis*, **5**, 117-126 (1961)
- 8) Frondel, C., Marvin, U. B, Ito, J. : *Am. Mineral.*, **45**, 1167-1172 (1960)
- 9) Fleischer, M. : *Am. Mineral.*, **45**, 176-187 (1960)
- 10) Giovanoli, R. and Stahli, E. : *Chimia*, **24**, 49-88 (1970)
- 11) Giovanoli, R. : *Geology and Geochemistry of Manganese*, Vol. 1, 159-202 (1976)
- 12) Giovanoli, R. : *Second International Symposium on Manganese Dioxide extended Abstracts*, 45-50 (1980)
- 13) 原田進造 : *山口地学会誌*, **10**, 1~6 (1982)
- 14) Potter, R. M. and Rossman, G. R. : *Am. Mineral.*, **64**, 1199-1226 (1979)
- 15) Stracek, J. A., Horen, A., Ross, M., Warsaw, C. M. : *Am. Mineral.*, **45**, 1174-1184 (1960)
- 16) Turner, S. and Buseck, P. R. : *Science*, **212**, 1024-1027 (1981)
- 17) Wadsley, A. D. : *Acta Cryst.*, **5**, 676-680 (1952)
- 18) Yoshimura, T. : *Jour. Fac. Sci., Hokkaido Imp. Univ., Ser. IV*, **2**, 289-301 (1934)