マンガン鉱石の研究 (第一報)

鉱石中のセキエイの定量*

Studies on Manganese Ores (I) Determination of Quartz

今 井 琢 也** (Takuya Imai)

金 子 美 道** (Harumichi Kaneko)

1. 緒 言

われわれがマンガン鉱石を取扱うのは主としてフェロアロイの原料としてであるが、マンガン鉱石は産出する鉱床が複雑であるためにその構成鉱物が単純でなく、同一鉱床中においても多数の鉱物が混在し純粋な単独マンガン鉱物として大量に見出されることは極めて稀である。例えばほぼ純粋なバネ石として取扱われているものの中にもリョウマンガン鉱が、コウマンガン鉱中にも多量のケイ酸が含有されるが如きは既知の事実である。従つて鉱石の組成を知るためには分析結果を基としてある程度組成鉱物の推定を行うことが必要となつて来る。実際にマンガン鉱石を使用する立場より見ても鉱物組成の差異により操業が甚しく異なることは第 1 表に見られるとおりである。

第 1 表 中炭素フェロマンガン製造試験例 (トン当り)

原 単 位		鉱石種類		
		A	B	C
鉄	石 (kg)	890	1,050	1,820
	(Mn 品位 %)	(56.0)	(48.0)	(53.0)
シリコマンガ		1,000	930	960
生 石 灰 (kg)		550	770	1,000
電 力 (KWH)		1,700	2,000	2,000

上表にはフェロマンガンの例を記載したが、シリコマンガンにおいても同じようなことがいえるのである。すなわちケイ酸分の多い鉱石を使用し製造されるシリコマンガンには原料鉱石の代用としてフェロマンガン鉱滓を併用されるので適当な製造例がないが、鉱石中にケイ酸がセキエイとして含有さ

* 一部は日本鉱物学会年会 (昭和 30 年 6 月) にて松原靖一と共同発表。

** 日本電興株式会社。

れる場合とバラキ石のようなケイ酸塩として含有される場合とで消費電力量(トン当り)、製品々位に著しい差があることが知られている。これらの製造については鉍石の組成をある程度推定し、その自由エネルギーを求め、炉内反応の考察に資する試みがなされ¹⁾、鉍石の組成を推定することは実用の面からも極めて興味ある問題となつて来ている。

鉍石中のケイ酸をその結合状態により分類する試みは既に種々行われて来ているが²⁾、われわれもマンガン鉍石の鉍物組成に応じた試料分解法の検討を既報した³⁾。(これは分解試薬の撰択的反應を応用したものである)

同一の陽イオンに対しこれと結合するオルツ、一次元鎖状、二次元鎖状、層状ケイ酸イオンの生成熱をそれぞれ $\Delta H_0, \Delta H_s, \Delta H_d, \Delta H_{ph}$ とすれば $\Delta H_0 < \Delta H_s < \Delta H_d < \Delta H_{ph}$ で⁴⁾、テフロ石とバラキ石が硫酸による分解程度を全く異にするのはこの差によるものと考えられる。しかしこのような現象は何れの鉍物においても起り得ると予想されるが、条件を常に一定に保持することが困難でありまた粒度による差異も非常に大きいので特別の場合を除いては期待した値が得られるとは限らない。マンガン鉍石中に最も多く現われる脈石はもちろんセキエイであつて、マンガンケイ酸塩に比してそれ自体の結合力が著しく大きいと予想され、分離定量の可能性が想定される訳である。粘土あるいは塵埃中のセキエイの定量は既に相当数の報告が見られ^{5)~12)}、本邦でも最近房村¹³⁾、梅崎¹⁴⁾の研究がある。われわれは検討の骨子を Talvite 法¹¹⁾により数個のマンガン鉍石につき検討を加え若干の考察を試みた。その結果を報告する。

2 試 料

検討用の試料としては第 2 表記載のものを使用した。ただし No. 1 (スイショウ)、No. 2 (バラキ石) はいずれも主として後述の分析操作を規定するに当つて基礎的な検討用試料に選択したものである。バラキ石はマンガン鉍石中のケイ酸塩鉍物として広く存在し、かつ普通の鉍酸では極めて難溶である。

下表記載の試料における主なる構成鉍物は、分析値からの推定、並びに肉眼鑑定等の手段でほぼ確認せられたもののみを記載し、同時に主成分 (Mn, SiO₂) 含有量を併記した。No. 5 は当社製高炭素フェロマンガ (Mn=78, C=6, Si=1, Fe=13) をマンガン鉍石より直接製錬 (smelting) した際生

第 2 表 供 試 料

No.	構 成 鉱 物	産 地	化 学 成 分	
			Mn	SiO ₂
1	ス イ シ ョ ウ	ブラジル	—	99.95%
2	バ ラ キ 石	岩手県野田玉川鉱山	35.45%	46.24
3	テフロカンラン石, リョウマンガン鉱	同 上	45.55	14.86
4	バラキ石, リョウマンガン鉱 ハウスマン鉱, セキエイ	群馬県桐生地区	19.46	65.64
5	フェロマンガン鉱	自 製	9.40	27.65

じた鉱滓である。この鉱滓は Mn, SiO₂ の他に相当量の CaO, Al₂O₃ と少量の FeO, MgO 等を含育し、組成的にも光学的にもカンラン石類に近い性質を有するケイ酸塩である。バラキ石のようなメタケイ酸塩の他にテフロカンラン石、ザクロ石の如きオルソケイ酸塩の存在が当然考えられるけれども、テフロ石は鉱酸に可溶であり³⁾、ザクロ石も Durkan の報文¹⁵⁾ をそのまま適用し新たに検討はしなかつた（マンガン鉱石中にザクロ石が大量に存在する例はフェロアロイ原料用として極めて稀である）。第 3 表は第 2 表記載の試料の主成分分析値（Mn, SiO₂）より推定せられる鉱物組成である。

第 3 表 供試料の分析結果と推定鉱物組成

試 料		No. 2	No. 3	No. 4
組 成				
Total Mn		35.45%	45.55%	19.46%
MnSiO ₃		34.13	0.32	3.74
MnCO ₃		1.29	19.77	3.21
Mn ₃ O ₄		n.	7.59	9.32
Mn ₂ SiO ₄		0.03	17.87	4.14
Total SiO ₂		46.24%	14.86%	65.64%
SiO ₂		0.25	0.70	49.75
MnSiO ₃		37.34	0.35	4.08
Mn ₂ SiO ₄		0.02	9.78	2.29
そ の 他		8.63	4.03	9.52
セ キ エ イ		0.25%	0.70%	49.75%
バ ラ キ 石		81.42	0.76	8.92
リョウマンガン鉱		2.70	41.37	6.72
テフロカンラン石		0.05	33.00	7.61
ハウスマン鉱		—	10.54	11.62
そ の 他		15.58	13.63	15.38

実験に使用した試料はいずれもアルミニウム、鉄、カルシウム等の成分が比較的少い(約1%) 鉱石を選択したのでこれらの取扱いを無視したが、アルミナ等の多い鉱石においてはこの検討結果がそのまま適用できるとは考えられない。マンガンはこの場合第2表に表示したバラキ石、リョウマンガン鉱、テフロカンラン石、ハウスマン鉱の主成分として存在するものと仮定し、全マンガン量は熔融後 Volhard 法により定量した。また硫酸分解後の残渣中のマンガン量はバラキ石に当るものとし³⁾、シュウ酸法による二酸化マンガン量からハウスマン鉱を、炭酸ガス量よりリョウマンガン鉱を算出した。なお、テフロカンラン石は全マンガン量より上記三鉱物のマンガン量の合計を差引いた残とした。ケイ酸は全量を通常の熔融、硫フッ酸処理法により、セキエイを本法(後述)、他を上記マンガン値より算出した。

3. 予 備 実 験

最初に使用容器及び加熱条件の予備的な検討を行った。

(i) 分解用容器

試料をリン酸で分解する際の容器は従来白金皿⁹⁾、ホウケイ酸ガラス^{11)~13)}等が用いられているが、われわれは自製の透明セキエイガラス製ビーカーを使用して好結果を得た。通常分析用として使用されるガラス製ビーカーでは後述の操作で1回 0.01 g 程度浸蝕され好ましくないが、実用上は使用可能であろう。(透明セキエイガラス製ビーカーでは一般に浸蝕は認められなかった)

(ii) リン酸添加後の加熱条件

通常市販されているリン酸¹⁷⁾は H_3PO_4 として約 85% のものであつて、比重約 1.834、沸点約 158°C である。これは加熱によつて徐々に水分を失い理論的には 261°C で H_3PO_4 として 100% に達し¹⁷⁾、更に加熱を続けると次第にピロリン酸、次にメタリン酸と変化する。しかしながらこのように理論的に移行することは實際上考えられぬことであつて、 149°C 附近で沸騰を開始、 215°C 附近、 $290\sim 300^\circ\text{C}$ 附近で何らかの転位点がある如く認められた。即ち正リン酸(H_3PO_4)からピロリン酸($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、メタリン酸(HPO_3)へ次第に移行する $\text{P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ 系^{18~21)}と推定するのが妥当であろう。この加熱を更に継続すると 300°C 以上においても盛んに白煙を発生しつゝ高沸点のリン酸となつてセキエイの溶解量を増すことが知られている^{5~13)}。

従つて實際操作はできるだけ加熱方法と使用リン酸量を一定にして、基準となるべきセキエイの溶解量を定量し、加熱または煮沸時間を規定しておくことと便利であろう。第 1 図に加熱時間とリン酸温度の關係（使用リン酸量 25 cc,

第 1 図 リン酸加熱時間と温度の關係

熱源テコランダム発熱体)を例示する。以下文中及び表中、加熱時間とあるのはリン酸が 150°C（煮沸開始温度）に達してからの時間である。

(iii) スイショウ及びバラキ石についての検討

前述の如く第 2 表 No. 1, No. 2 を基礎

実験試料とする。すなわちスイショウが不溶で、バラキ石が可溶である条件を発見せねばならない。もちろん No. 1（スイショウ）中には他鉱物の存在は殆んど考えられないが、No. 2（バラキ石）中には当然他のマンガン鉱物（例えばリョウマンガン鉱）、セキエイ等の混在が考えられるので、測定セキエイ量が恒値を示し、不溶解残渣中にマンガン認めない点を終点とした。その結果を第 4, 5 表に表示する。なお両表共予想された如く試料の粒度により著しく反応を異にしている故、試料粒度は 200 メッシュ以下と規定したい。

第 4 表 試料 No. 1 の溶解試験

試料採取量 0.200 g の時の溶解量 (mg)

加 熱 時 間 (分)		5	10	12	15	20	25	30
試 料 (粒度)	A (200 メッシュ以下)	0	0	0	0.2	0.8	0.5	1.4
	B (100~200 メッシュ)	—	—	—	0	0.1	0.1	0.2

上, 下表によつて下記の条件を規定すればほぼ満足する結果が得られることが知られた。即ち (1) 試料 (200 メッシュ以下) 量 0.2~0.5 g, (含有ケイ酸量及びマンガン量により増減する), (2) リン酸添加量 25 cc, (3) 加熱時間約 15 分 (280~290°C) と定めることが本実験において適當である。

第 5 表 試料 No. 2 の溶解試験

試料採取量 0.200 g の時のセキエイ秤量値 (mg)

加 熱 時 間 (分)		5	10	12	14	15	20	25
試 料 粒 度	A (200 メッシュ 以下)	—	9.5	6.7	0.5	0.4	0.5	0.5
	同 上 残 渣 (Mn)	—	6.0	4.0	tr	tr	tr	tr
	B (100~200 メッシュ)	52.4	50.1	44.2	—	—	—	—

4. 分 析 方 法

予備実験の結果を基礎として次の如く操作する。

〔分析方法〕 細粉試料 (200 メッシュ以下) 0.2~0.5 g をセキエイガラス製ビーカー (容量約 200 cc) に正確に秤取し、リン酸 (85 %) 25 cc を加えて加熱し煮沸開始後 15 分間加熱を継続した後^{註1)} 室温まで放冷する。熱湯 125 cc を加え攪拌しホウフッ酸溶液 10 cc^{註2)} を加えて再び攪拌して約 1 時間放置する。濾紙バルブを加えて濾過し最初は塩酸 (1+9) で次に温湯で洗浄する。沈澱は濾紙と共に白金ルツボに移し強熱して恒量とした後常法の如く硫フッ酸処理を行い^{註3)} その減量よりセキエイ (SiO_2) 量を求める^{註4)}。

註1) 加熱条件は第 1 図参照のこと。

註2) ホウフッ酸溶液はペー クライトまたは硬質ゴム 容器中でホウ酸 250 g, 水 480 cc, フッ化水素酸 (48 %) 450 cc を氷冷しながら混合溶解したものを用いる。保存期間中にホウ酸等の結晶が析出することがあるが、上澄液を使用すれば差支えない。なお本溶液の添加は可溶性ケイ酸が膠状となつて残渣に残るのを防ぐためであるが、セキエイの粒度が極めてこまかい時には、このためセキエイが若干溶解される懼れがある¹⁾。従つて鉱石中のケイ酸が僅少である時は使用しなくてもよい。

註3) チョウ石等の混入の懼れが無い時は省略してもよい。

註4) 硫フッ酸処理後大量に着色残渣を残す場合はこの残渣をピロ硫酸カリウムで融解しマンガンの定性を行う。もし残渣中に大量のマンガンを見出した場合は試料粒度をこまかにし再分析を行う。

5. 分析結果とその考察

以上の分析方法を採用した試料の分析結果は第 6 表の如くである。

第 6 表 供試料中のセキエイの定量

加熱時間(分)	15	20	25
No. 1	99.85%	99.55%	99.70%
2	0.20	0.25	0.25
3	0.75	0.55	0.70
4	49.75	49.70	48.35
5	tr	tr	tr

No. 1. ほとんど純粋のスインショウと考えられ、分析結果もこれを裏附けている。

No. 2. 肉眼的にはほとんど純粋のバラキ石と考えられたが、少量のセキエイを含有する。これはバラキ石の成因から考えても当然なことであろう。

No. 3. テフロカンラン石とリョウマンガン鉱の混在試料で既報の分析例と同じくセキエイが少なかった。試料分解時間によつて多少のばらつきを認めるが、この程度は日常試験において無視し得る程度である。たゞし 25 分の場合が 20 分の値より高値を示す原因については不明である。

No. 4. シリコマンガン用として用いられる鉱石の一部を試験した。この結果から通常現場でケイマン（ケイ酸マンガン鉱）と呼ばれる鉱石は相当量のケイ酸をセキエイの形で含有し、バラキ石、テフロカンラン石の如きケイ酸塩として含有される量は思つたより少いことを示している。すなわちマンガン量と主要構成鉱物が推定できた場合、それに応じた選鉱によつて相当品位を高め得るかも知れぬし、他の混入微量成分の量もある程度推定し得よう。

No. 5. フェロマンガン鉱滓はメタル部と融解時分離生成されたものであり、予想の如くセキエイのままでは残存していないことを知ることができた。

6. X 線法と本法との比較

以上得られた分析結果を対比するため、東京工業大学岩井講師の御指導により同教室の装置を使用して X 線廻折によるマンガン鉱石中のセキエイの定量を行つた。この種の定量法はすでに Clark, Reynolds²²⁾ により始められた装置の進歩と共に Alexander, Klug, 岩井, 宇田川^{23~26)} 等数多くの報文

第 7 表 セキエイ検量線の作成資料

試 料	(1)	(2)	(3)	(4)
分析値 SiO_2 %	12.0	35.7	48.1	59.9
廻折強度比*	1.1	3.1	4.1	5.0

* ホタル石を標準試料とした。

第 8 表 試料 No. 3, 4 測定結果

試 料	No. 3	No. 4
廻折強度比		
i	0.50	4.2
ii	0.55	4.5
iii	0.57	4.3
iv	—	4.0
セキエイ含有量(%)	8.0	50.2
分析値	0.70	49.75

* 第 7 表に同じ。

第 2 図 セキエイ検量線

二酸化マンガン²³⁾とスィッシュウ粉(試料 No. 1)を一定の割合に混ぜたものを用い、強度対比用の標準物質として純粋なホタル石を各試料に全量の 20 % ずつ添加した。

No. 4 では X 線法との間にかなり良い一致が得られた。セキエイの含有量の多いものに本法が充分適用し得ることを示している。これに反し No. 3 はセキエイの含有量が少いためそのピークの高さの判読が困難であるためか、あるいは試料中のセキエイの粒度が極度にこまかいためか、満足すべき結果が得られなかつた。

7. 結 語

以上でマンガン鉱石中のセキエイの化学分析方法の検討結果を報告した。この定量法は一応の値は得られたが鉱石の鉱物組成の推定等にはまだ不充分の点が多々あるように思われる。今後さらに検討を続行し製錬方法その他実務面に応用したいと考える。

最後にこの検討に対し種々御指導戴いた東大伊藤貞市、片山信夫、マツダ研究所犬塚英夫、東京工大岩井津一の諸氏と、分析面で協力された当社技術課富樫繁太郎、栗田一男の両君に厚く感謝する。

〔後記〕 ケイ酸塩を主とする鉱石中のセキエイ定量は Line, Aradine 両氏の用語²⁹⁾に従ったが、遊離ケイ酸 (free silica) 定量の意と同義語³⁰⁾と考えても大きな誤りではない。

文 献

- 1) 児玉勉夫：フェロアロイ，**3**, 25 (1953).
- 2) 例えば M. Fleischer：Proc. Am. Soc. Testing Materials, **117**, 19 (1947).
- 3) 今井琢也，金子美道：鉱物，**1**, 424 (1954).
- 4) H. Ramberg：J. Geol., **60**, 331 (1952).
- 5) H. Hirsch u. W. Dawihl：Ber. deut. keram. Ges., **13**, 54 (1932).
- 6) A. Knopf：U. S. Pub. Health Rep., **48**, 183 (1933).
- 7) L. J. Trostel & D. J. Wynne：J. Am. Cer. Soc., **23**, 18 (1940).
- 8) A. Salazar & L. Silverman：J. Ind. Hyg. & Tox., **25**, 138 (1943).
- 9) W. Steger：Staub., **20**, 20 (1943).
- 10) S. R. Robson：J. Chem. Met. & Mining Soc., S. Africa, **45**, 43 (1944).
- 11) N. A. Talvite：Anal. Chem., **23**, 623 (1951).
- 12) N. Zurlo & A. W. Griffini：Med. lavoro, **45**, 675 (1954).
- 13) 房村信雄：日本鉱業会春季学術講演会（昭和 30 年）にて発表。
- 14) 梅崎芳美：日本化学会第 7 年会（昭和 30 年）にて発表。
- 15) T. M. Durkan：J. Ind. Hyg. & Tox., **28**, 127 (1946).
- 16) 吉村豊文：鉱物，**1**, 204 (1953).
- 17) JIS K8005 (1952).
- 18) R. E. Kirk, D. F. Othmer, J. D. Scott & A. Standen：“Encyclopedia of Chem. Tech.”, Vol. 10, 406 (1953).
- 19) J. W. Mellor：“A Comp. Treatise on Inorg. & Theor. Chem.” Vol. 8, 961 (1931).
- 20) I. F. Audrieth：Inorg. Synth., **3**, 85 (1950).
- 21) R. N. Bell：Ind. Eng. Chem., **40**, 1464 (1948).
- 22) C. L. Clark & D. H. Reynolds：Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 36 (1936).
- 23) L. Alexander & H. P. Klug：Anal. Chem., **20**, 607 (1948).
- 24) L. Alexander, H. P. Klug & E. Kummer：J. Appl. Phys., **19**, 742 (1942).

- 25) H. P. Klug: Anal. Chem., 25, 704 (1953).
- 26) 岩井津一, 宇田川重和: 窯協, 62, 753 (1953).
- 27) U. S. Bureau of Mines, R-I, 3520 (1940).
- 28) J. I. S. 試案 1269 (1950).
- 29) W. R. Line & P. W. Aradine: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 60 (1937).
- 30) A. W. Groves: "Silicate Anal.", 222 (1951).

(1956 年 3 月 16 日受理)

茨城県山ノ尾のザクロ石

茨城県真壁郡真壁町山ノ尾に美しいテツバンザクロ石の結晶を産することは古くから知られている。現在各所に所蔵されているこの地のザクロ石の美晶はほとんど細鱗状のシロウンモが密に集合して細脈をなしている部分にうづまつて産し、シロウンモの集合体を破つて四周完全の結晶をとりだすことができる。この結晶は赤褐色で $\{211\}$ を主とし時に $\{110\}$ の小面を伴うもので、径 5~10mm に達する。次に量は少いがベグマタイト晶洞にダクフツ石、シャチョウ石、シロウンモ等と共出するザクロ石がある。血紅色透明で中心に不透明の核をもち、結晶は 2~4 mm ぐらいであるが、 $\{211\}$ のほか $\{110\}$ 、 $\{210\}$ 等の小面を伴っている。 $\{110\}$ 面にはさや形のもようが見られ、 $\{210\}$ は光沢とぼしく、あたかも蝕まれてきたような感をあたえる。このほかごく稀に $\{111\}$ が 1~2 面ぐらいずつ現われることもある。特に興味深いのは $\{100\}$ 面の現出する部分が逆に丸味をおびて凹んでいることで、ザクロ石では $\{111\}$ 面は稀であるが $\{100\}$ 面はさらに稀であつて、山ノ尾以外にも岡本要八郎先生は北九州の接触帯に産するザクロ石が $\{100\}$ 面の部分が凹んでいることを指摘しておられる。

わが国のザクロ石では宮崎県岩戸銅山の接触帯のものに $\{111\}$ の小面がみられるほか、岐阜県洞戸鉱山の接触帯のものにきわめて稀に $\{100\}$ の 1~2 面がみられるのみである。(桜井欽一)