論 説

チ タ ン テ ッ 鉱 の 研 究

Study on Some Ilmenites

棚 橋 淳 二* (Junji Tanahashi)

緒 論

チタンテツ鉱は本来 FeTiO_3 なる化学組成を有するが、その化学分析値には主成分の FeO , TiO_2 の他にかなりの Fe_2O_3 が屢々見出される。このような単なる不純物にしては多すぎる Fe_2O_3 が実際にどのような状態でチタンテツ鉱粒中に存在しているのだろうかということは、古くより種々の憶測が行われ又実験的に研究されてきた問題であった。1918 年に C. H. Warren¹⁾ は Fe_2O_3 に富む多くのチタンテツ鉱について反射顕微鏡による詳細な研究を行い均質な粒と不均質な粒とがあること、前者においては Fe_2O_3 はチタンテツ鉱と固溶体を形成しているも後者においては Fe_2O_3 は固相離溶したセキテツ鉱として鏡下に観察されることを指摘した。その後これに類する多くの研究がなされたが、いずれも鏡下における同定であるため固相離溶して二相に分かれたチタンテツ鉱、セキテツ鉱はいずれも純粋なものと思われがちであった。そのため化学分析値を処理して試料の鉱物組成比を算出する際にも単純な手続がとられ、事実にはさぬ場合が屢々起った。そこで筆者は分析値を処理するに際して、その基礎を X 線回折によって得られるデータにおくことによってより正確な結論が得られるものと考えたので、その手続並びにその手続によって得られた結果を報告する。

次に一般にチタンテツ鉱粒を分析する際に、その内部に固相離溶した極めて微細なセキテツ鉱が含まれていることがわかって、これを除去すること

* 京都大学地質学教室、松蔭女子学院

はほとんど不可能であろう。したがって、このような試料の分析値は、その試料の生成時の組成を与えるものではあっても、現存するチタンテツ鉱の均質な部分の組成を与えるものではない。又チタンテツ鉱粒の表面がいちじく風化作用を受けて分解している場合、特にある成分の流出を見た場合このような試料の分析値も現存するチタンテツ鉱の組成を与えるものではない。そこで筆著はチタンテツ鉱—セキテツ鉱固溶体の網面間隔 d の値が間接的にはあるがより正確にチタンテツ鉱—セキテツ鉱固溶体の化学組成を示しているものと考え、種々の産状の試料について d の値を測定し産状との関係を明らかにした。

1. X 線によるチタンテツ鉱の化学分析値の処理法

チタンテツ鉱—セキテツ鉱固溶体に属する試料に対して従来行われてきた分析値処理の方法によれば、先ず化学分析値に示された FeO (MnO , MgO) と TiO_2 をモル比で 1:1 に組合わせてチタンテツ鉱 (パイロフェン石, ゲイキー石) の重量比とし、過剰の TiO_2 はルチルの重量比とする*。又 Fe_2O_3 は分析値に示された値そのままがセキテツ鉱の重量比である。この方法で第 1 表に示した各試料の分析値について、鉱物組成比を計算すると第 2 表のようになる。例えば No. 2 (厚田村) の試料を鏡下でしらべてセキテツ鉱が固相離溶しているのを観察しえたとすれば、この試料は生成時 27.35% の Fe_2O_3 を固溶していたが、冷却に伴って、27.35% の Fe_2O_3 を純粋なセキテツ鉱として分離したと結論されがちである。しかしこのような結論は後述するように必ずしも事実に則しているとは限らないので、筆者はここにより正確な結論に導かれうるような合理的な分析値処理の方法を提案する。

粉末法が物質同定に対して有効であることは、すでに周知のことである。そこでチタンテツ鉱粒が一相か多相か、多相ならばどのような鉱物種より構成されているかという問題に対しても、粉末法は試料を研磨して鏡下で観察するという従来の手続に較べて迅速、簡易且よりの確な結果が得られる点で勝れた方法といえるだろう。又多相ならば、これを構成する鉱物種の反射強度の割合より混合量比をもほぼ決定しうる。さてチタンテツ鉱—セキテツ鉱固溶体については、その化学組成と格子定数との関係は 1934 年に E. Posn-

* この α -チタンテツ鉱— α -セキテツ鉱固溶体に属する試料では FeO が過剰とならない。

第 1 表 チタンテツ鉱の化学分析値*

試料番号	FeTiO ₃	1	2	5	6	7	8	9	10	13	15	18
産 地		雄武町	厚田村	音 羽	名張鉱山	名張鉱山	名張鉱山	名張鉱山	名張鉱山	河 辺	銭 原	内海鉱山
SiO ₂	—	0.22	0.68	0.30	0.30	0.11	0.02	0.24	0.24	0.02	0.27	0.62
TiO ₂	52.65	42.48	36.20	51.93	50.99	51.17	51.13	51.24	52.00	46.04	51.37	51.47
Al ₂ O ₃	—	2.46	1.41	—	—	—	—	—	—	0.71	—	—
Fe ₂ O ₃	—	12.25	27.35	5.12	3.30	4.50	4.88	4.71	5.97	13.57	3.42	5.26
Cr ₂ O ₃	—	2.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO	47.35	34.83	30.09	40.75	41.28	41.22	41.05	40.56	37.19	32.41	41.11	40.10
MnO	—	0.25	0.40	1.72	—	1.86	1.97	1.75	3.29	6.18	2.29	1.77
CaO	—	0.42	0.10	—	—	—	—	—	—	0.12	—	—
MgO	—	2.04	0.24	—	—	—	—	—	—	0.04	—	—
Total	100.00	96.96	96.47	99.82	95.87	98.86	99.05	98.50	98.69	99.09	98.46	99.22

試料番号	22	24	25	26	27	28	29	30	31	33	34	38
産 地	赤 崎	マライ	マライ	マライ	ペラー	キーロン	マナグア ラクリチ	ラトナ ギリ	オースト ラリア	西オース トラリア	西オース トラリア	南 アフリカ
SiO ₂	2.42	1.26	2	2	0.48	0.41	0.87	0.34	1.87	1.12	0.56	0.08
TiO ₂	47.94	61.82	54	50	55.94	59.49	54.19	54.93	41.49	58.05	54.11	50
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	1.57	1.84	1.92	0.32	2.11	—	—	—
Fe ₂ O ₃	2.93	24.23	14	7	5.31	24.69	14.52	16.93	18.68	30.22	19.39	9.3
Cr ₂ O ₃	—	0.014	—	—	—	—	—	—	—	0.029	0.022	—
FeO	39.49	3.63	20	30	31.96	10.30	25.30	26.48	33.65	4.87	23.47	37.90
MnO	1.69	2.02	—	—	3.47	0.45	0.50	0.26	0.51	1.12	1.10	—
CaO	—	—	—	—	0.10	—	—	—	0.64	—	—	—
MgO	—	—	—	—	0.24	0.66	0.81	0.25	0.20	—	—	—
Total	94.47	92.974	90	89	99.07	97.84	98.11	99.53	99.15	95.409	98.652	97.31

* No. 1~No. 18 (主に JIS チタン鉱石類の分析方法による), No. 27, No. 31 (主に重量分析法による)
は筆者分析, No. 22~No. 38 (No. 27, No. 31 をのぞく) は帝國化工 (株) 提供.

第 2 表 従来の分析値処理法による鉱物組成重量比*

試料番 号	産 地	チタンテツ鉱 I ₀ (%)	パイロ ファン石	セキテツ鉱 H ₀ (%)	ル チ ル R ₀ (%)
1	雄 武 町	73.56	0.53	12.25	3.47
2	厚 田 村	63.55	0.85	27.35	2.29
5	音 羽	86.07	3.66	5.12	4.68
6	名 張 鉱 山	87.18	3.96†	3.30	2.99
7	„	87.06	3.96	4.50	3.24
8	„	86.70	4.19	4.88	3.26
9	„	85.66	3.72	4.71	4.17
10	„	78.55	7.00	5.97	6.94
13	河 辺	68.45	13.14	13.57	3.04
15	銭 原	86.83	4.87	3.42	3.08
18	内 海 鉱 山	84.69	3.76	5.26	4.89
22	赤 崎	83.40	3.59	2.93	2.12
24	マ ラ イ	7.67	4.30	24.23	55.51
25	„	42.2	—	14	31.8
26	„	63.4	—	7	16.6
27	ベ ラ ー	67.50	7.38	5.31	16.49
28	キ ー ロ ン	21.75	0.96	24.69	47.53
29	マナヴァラクリチ	53.43	1.06	14.52	25.49
30	ラ ト ナ ギ リ	55.93	0.60	16.93	25.17
31	オーストラリア	71.07	1.08	18.68	3.50
33	西オーストラリア	10.29	2.38	30.22	51.37
34	„	49.57	2.34	19.39	26.77
38	南 ア フ リ カ	80.0	—	9.33	7.91

* 便宜上鉱物組成比は第 1 表は掲げた TiO₂, Fe₂O₃, FeO, MnO について計算した。

† この値は No. 7~No. 9 の MnO の平均値をもとにして計算した。

jak と Tom. F. W. Barth²⁾ によって実験的に取扱われ、その後 1953 年に E. Z. Basta³⁾ によって更に研究された結果、この両者の間には Vegard の法則が成立し直線的な関係があることが明らかになった。又 1955 年、S. Akimoto⁴⁾ によって本邦産天然試料についても同様に直線的関係が認められた。これらの結果にもとづけば、この固溶体に属する試料の格子定数又は網面間隔 d の値を測定することによって、間接的にはあるがそのものの現状

の化学組成を知ることができるので、筆者は便宜上化学組成と d_{104} の値との関係を求めて第1図に示した。なお第1図の関係を式にあらわせば

$$\begin{aligned} \text{Mol. \%} &= 100 - \frac{100(d_{104} - d_{h(104)})}{d_{(101)} - d_{h(104)}} \\ &= \frac{4500 - (d_{104} - 2.695) \times 10^5}{45} \dots (1) \end{aligned}$$

$$[d_{h(101)} = 2.695 \leq d_{104} \leq 2.740 = d_{(101)}]$$

第1図

となる。但し E. Z. Basta の結果より端成分であるチタンテツ鉱，セキテツ鉱の d_{104} を計算するとそれぞれ 2.732 Å, 2.695 Å となり前者は筆者がほぼ純粋と考えていたチタンテツ鉱の d_{104} の値, 2.750 Å とかなり異なるので，第1図にはチタンテツ鉱の d_{104} の値として両者のおよその平均値でもあり，ASTM カードに示された値でもある 2.740 Å を採用した。さて多くの試料について，それらの X 線回折像を検討すると一相を示すものと多相(多くの場合二相)を示すものとに大別できる。一相を示すものはチタンテツ鉱成分とセキテツ鉱成分とが固溶体をなすものであって，分析値に示される Fe_2O_3 は風化を無視すればすべて FeTiO_3 との固溶体として取扱える。多相を示すものはチタンテツ鉱成分に富むものとセキテツ鉱成分に富むものとに固相分離したもので，この場合の分析値の処理に特に X 線回折によって得られたデータが的確な基礎を与える。例えばチタンテツ鉱成分に富むもの及びセキテツ鉱成分に富むものの d_{104} の値をそれぞれ $d_{1(104)}$, $d_{2(104)}$ とし，第1図又は(1)式によりそれぞれ a_1 mol. % 及び a_2 mol. %，即ち

$$a' = \frac{100M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} a}{100M_{\text{FeTiO}_3} + (M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - M_{\text{FeTiO}_3})a} = \frac{15970 a}{15175 + 7.95a} (\text{wt. \%}) * \dots (2)$$

により換算して， a_1' wt. %，及び a_2' wt. % のセキテツ鉱を含む試料であることがわかったとし，これらのものをそれぞれ $I_{100-a_1} H_{a_1}$ 及び $I_{100-a_2} H_{a_2}$ ，

* 混同をさけるため % は例えば第1~3表に示したような化学分析値，又は鉱物組成重量比の数値をあらわし，wt.% はこれらの数値間の相互の割合をあらわすことにする。

であらわすこととする。但し $a_1 < a_2$ とし, M_{FeTiO_3} , $M_{Fe_2O_3}$, M_{TiO_2} はそれぞれの分子量を示すものとする。又この試料の化学分析値より試料表面の酸化を考慮にいれて計算した鈇物組成重量比*が

$$FeTiO_3 \dots\dots\dots I \%$$

$$Fe_2O_3 \dots\dots\dots H \%$$

であり, これらのうち $i\%$ の $FeTiO_3$ と $h\%$ の Fe_2O_3 とが $I_{100-a_1} H_{a_1}$ を形成し, 残りの $I-i\%$ の $FeTiO_3$ と $H-h\%$ の Fe_2O_3 とが $I_{100-a_2} H_{a_2}$ を形成しているとする, と

$$\frac{h}{i+h} \times 100 = a_1' \text{ (wt. \%)} \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{H-h}{I-i+H-h} \times 100 = a_2' \text{ (wt. \%)} \dots\dots\dots (4)$$

なる関係より $I_{100-a_1} H_{a_1}$ 及び $I_{100-a_2} H_{a_2}$ の量はそれぞれ,

$$i+h = \frac{a_2' I - (100-a_2') H}{a_2' - a_1'} (\%) \dots\dots\dots (5)$$

$$I-i+H-h = \frac{-a_1' I + (100-a_1') H}{a_2' - a_1'} (\%) \dots\dots\dots (6)$$

となる。即ちこの試料中には生成時均一相として存在していたはずの

$$a_3' = \frac{100H}{I+H} \text{ (wt. \%)} \dots\dots\dots (7)$$

即ち

$$a_3 = \frac{100M_{FeTiO_3} a_3'}{100M_{Fe_2O_3} - (M_{Fe_2O_3} - M_{FeTiO_3}) a_3'} = \frac{15175 a_3'}{15970 - 7.95 a_3'} \text{ (mol. \%)} \dots\dots (8)$$

のセキテツ鈇成分を含む, $I+H\%$ のチタンテツ鈇 ($I_{100-a_1} H_{a_1}$) が, (5) 及び (6) で与えられる $I_{100-a_1} H_{a_1}$ と $I_{100-a_2} H_{a_2}$ とに固相離溶して存在していたことがわかる。

実際にこの方法で計算するに先立って注意すべきことは, 試料表面の酸化分解についてである。第2表を一覧すれば明らかなように, そこには多かれ少なかれ Fe_2O_3 と共に過剰の TiO_2 が残っている。この両者は試料生成時よりこのような状態で存在していたものではなく, むしろ, 本来はチタンテ

* 後述する (9)~(13) を参照。

第 3 表 FeTiO_3 及び過剰の Fe_2O_3 , TiO_2 の重量比

試料 番 号	産 地	FeTiO_3 I_0 (%)	分解した FeTiO_3 D (%)	FeTiO_3 の全量 I (%)	Fe_2O_3 H (%)	TiO_2 R (%)
1	雄 武 町	73.56	6.59	80.15	8.78	—
2	厚 田 村	63.55	4.35	67.90	25.06	—
5	音 羽	86.07	8.89	94.96	0.44	—
6	名 張 鉦 山	87.18	5.68	92.86	0.31	—
7	„	87.06	6.16	93.22	1.26	—
8	„	86.70	6.19	92.89	1.62	—
9	„	85.66	7.92	93.58	0.55	—
10	„	78.55	11.34	89.89	—	0.97
13	河 辺	68.45	5.78	74.23	10.53	—
15	錢 原	86.83	5.85	92.68	0.35	—
18	内 海 鉦 山	84.69	9.29	93.98	0.38	—
22	赤 崎	83.40	4.03	87.43	0.81	—
24	マ ラ イ	7.67	46.05	53.72	—	31.27
25	„	42.2	26.6	68.8	—	17.8
26	„	63.4	13.3	76.7	—	9.6
27	ベ ラ ー	67.50	10.09	77.59	—	11.18
28	キ ー ロ ン	21.75	46.93	68.68	—	22.83
29	マナヴァラクリチ	53.43	27.60	81.03	—	10.96
30	ラ ト ナ ギ リ	55.93	32.17	88.10	—	8.23
31	オーストラリア	71.07	6.65	77.72	15.19	—
33	西オーストラリア	10.29	57.43	67.72	—	21.13
34	„	49.57	36.85	86.42	—	7.37
38	南 ア フ リ カ	80.0	15.0	95.0	1.4	—

ツ鉦であったものが試料の表面附近で酸化分解して、二次的に非晶質の Fe_2O_3 , TiO_2 又は結晶質の微細なセキテツ鉦, ルチルになったものと考えられる。それ故過剰の TiO_2 と 1:1 の分子比に結合させうる量だけの Fe_2O_3 を, 計算の都合上一時 FeO に換算して既に分解してしまったと考えられる FeTiO_3 を作ると第 3 表に示すように後には過剰の Fe_2O_3 (H%) 又は TiO_2 (R%) のいずれか一方だけが残る。例えば第 2 表に示される鉦物組成重量比を

$\text{FeTiO}_3 \dots \dots \dots I_0\%$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \dots \dots \dots H_0\%$

$$\text{TiO}_2 \dots\dots\dots R_0\%$$

とし分解してしまったと考えられる FeTiO_3 の量を $D\%$ とすると

$$\frac{M_{\text{TiO}_2} H_0}{\frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} - R_0 = 1.000626 H_0 - R_0 > 0 \text{ のとき,}$$

$$D = \frac{M_{\text{FeTiO}_3} R_0}{M_{\text{TiO}_2}} = \frac{151.75 R_0}{79.90} (\%) \dots\dots\dots (9)$$

$$H = \frac{M_{\text{TiO}_2} H_0 - \frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} R_0}{M_{\text{TiO}_2}} = \frac{79.90 H_0 - 79.85 R_0}{79.90} (\%) \dots\dots (10)$$

であり, $\frac{M_{\text{TiO}_2} H_0}{\frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} - R_0 = 1.000626 H_0 - R_0 < 0$ のとき

$$D = \frac{M_{\text{FeTiO}_3} H_0}{\frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{151.75 H_0}{79.85} (\%) \dots\dots\dots (11)$$

$$R = \frac{\frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} R_0 - M_{\text{TiO}_2} H_0}{\frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{79.85 R_0 - 79.90 H_0}{79.85} (\%) \dots\dots (12)$$

となる。また,

$$I = I_0 + D (\%) \dots\dots\dots (13)$$

である。(10) の如く Fe_2O_3 が余るのは Fe_2O_3 成分が, i) チタンテツ鉱と固溶体をなしているか, ii) セキテツ鉱としてチタンテツ鉱中に固相離溶している場合であろう。一方 (12) の如く TiO_2 が余るのは次の場合であろう。i) チタンテツ鉱とルチルとは固溶体をなさず共融点 (1330°C)⁵⁾ を有するため, 過剰の TiO_2 成分を始めより均一相として含んでいたチタンテツ鉱の融体が凝固する際に TiO_2 成分をルチルとして析出した場合で, この際ルチルの回折線は比較的強く且拡がりをもたないものであろう。ii) 熱帯地方において風化作用のためにチタンテツ鉱がかなり分解し, この時生じた Fe_2O_3 が一部流出して TiO_2 の濃度が相対的に高くなった場合で, この際ルチルの回折線は弱く且拡がりをもったものであろう。

さて一旦 Fe_2O_3 から FeO に換算して作った $D\%$ の FeTiO_3 をもとの Fe_2O_3 と TiO_2 にもどす場合, $I_{100} H_0$ と $I_0 H_{100}$ とに固相離溶しているときには (9), (11) の関係によりもとにもどせばよいが, 一般に $I_{100-a} H_{a_1}$ と $I_{100-a} H_{a_2}$ とに固相離溶しているときには, これらそれぞれの中に固溶している Fe_2O_3 の一部が分解生成物として, (11) により算出した Fe_2O_3 に加算

されることに注意を要する。即ち分解により生じた Fe_2O_3 及び TiO_2 の量をそれぞれ $D_{\text{Fe}_2\text{O}_3}\%$, $D_{\text{TiO}_2}\%$ とすると

$$D_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{(\frac{1}{2}M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}I + M_{\text{FeTiO}_3}H)D}{M_{\text{FeTiO}_3}I} = \frac{(79.85I + 151.75H)D}{151.75I}(\%) \dots (14)$$

[但し $a_2=100$ 即ち $i=I$ のときは $H=h$ として計算する]

$$D_{\text{TiO}_2} = \frac{M_{\text{TiO}_2}D}{M_{\text{FeTiO}_3}I} = \frac{79.90D}{151.75I}(\%) \dots (15)$$

となる*。又風化せずに残存している $I_{100-a_1}H_{a_1}$, $I_{100-a_2}H_{a_2}$ の量をそれぞれ $I_{\text{undec.}}$, $H_{\text{undec.}}$ とすれば

$$I_{\text{undec.}} = \frac{(i+h)I_0}{I}(\%) \dots (16)$$

$$H_{\text{undec.}} = \frac{(I-i+H-h)I_0}{I}(\%) \dots (17)$$

[但し $a_2=100$, 即ち $i=I$ のときは $I_0=I$ として計算する]

で与えられる。

以上述べたところを要約すると、第2表において $I_0\%$ の FeTiO_3 , $H_0\%$ の Fe_2O_3 , $R_0\%$ の TiO_2 よりなる試料の場合には (9)~(13) により $I\%$, $D\%$, $(H\%$ 又は $R\%)$ を求め、次いで $d_{1(104)}$ 及び $d_{2(104)}$ の値を用いて、(1), (2) により $a_1'\text{wt.}\%$, $a_2'\text{wt.}\%$ の値を決定し、更に (5), (6) により $i+h\%$ 及び $I-i+H-h\%$ を計算する。さて、

i) この試料が生成当初均一相をなしていたとき

$$I_{100-a_1}H_{a_1} \text{ の量}^{**} \quad I+H\%$$

但し, $a_3\text{mol.}\%$ の値は (7), (8) による。

ii) 固相離溶した後、表面風化分解前には

$$I_{100-a_1}H_{a_1} \text{ の量} \quad (5) \text{ による}$$

$$I_{100-a_2}H_{a_2} \text{ の量} \quad (6) \text{ による}$$

但し, $a_1 \text{ mol.}\%$, $a_2 \text{ mol.}\%$ の値は (1) による。

* 但し $I_{100-a_1}H_{a_1}$ 及び $I_{100-a_2}H_{a_2}$ の中に固溶している FeTiO_3 は同じ割合で分解すると仮定した。

** 但し i) の $I+H\%$, および ii) の合計は iii) の合計より当然酸素 $\frac{1}{2}M_{\text{O}}D/M_{\text{FeTiO}_3}$ $= 8D/151.75\%$ 分だけ少ない。

第4表 チタンテツ鉱の X 線回折データ

試料番号 產地	1		2		3		4		5		6	
	雄武	町	厚田	村	新地	村	杉山	村	音羽	羽	名張	山
hkl (Hex.)	d(CuK α) Å I/I ₀		d(CuK α) Å I/I ₀		d(CoK α) Å I/I ₀		d(CoK α) Å I/I ₀		d(CuK α) Å I/I ₀		d(CuK α) Å I/I ₀	
012	3.720	18	3.726	25	3.722	27	3.727	28	3.734	25	3.732	33
104	2.736	100	2.735	100	2.737	100	2.737	100	2.750	100	2.749	100
110	2.539	37	2.539	40	2.539	36	2.541	50	2.545	40	2.542	50
113	2.231	12	2.230	6	2.231	19	2.229	22	2.237	20	2.236	22
024	1.861	20	1.861	35	1.862	28	1.862	24	1.867	25	1.867	33
116	1.718	30	1.718	22	1.718	29	1.718	27	1.725	33	1.724	44
214	1.501	15	1.501	15	1.501	12	1.501	20	1.505	15	—	—
030	1.466	15	1.466	10	1.467	15	1.466	12	1.468	15	—	—
1.010	—	—	—	—	1.335	8	1.334	7	1.341	12	—	—
(104)の反射強度	—	63	—	49	—	86	—	74	—	51	—	54
試料番号 產地	10		11		12		13		14		15	
	名張	山	新	鹿	三木	里	河	辺	大	呂	錢	原
hkl (Hex.)	d(CuK α) Å I/I ₀		d(FeK α) Å I/I ₀		d(FeK α) Å I/I ₀		d(CuK α) Å I/I ₀		d(CoK α) Å I/I ₀		d(CuK α) Å I/I ₀	
012	3.729	20	3.738	22	3.740	27	3.739	22	3.743	33	3.732	20
104	2.749	100	2.752	100	2.753	100	2.753	100	2.757	100	2.748	100
110	2.542	35	2.544	34	2.545	44	2.545	36	2.551	44	2.543	30
113	2.234	20	2.238	18	2.237	29	2.237	18	2.242	19	2.235	17
024	1.867	20	1.868	16	1.868	19	1.870	14	1.874	15	1.867	15
116	1.724	35	1.725	31	1.726	35	1.726	30	1.731	35	1.724	23
214	—	—	1.506	12	1.506	19	1.506	14	1.51	10	1.505	13
030	—	—	1.469	12	1.470	19	1.470	12	1.473	13	1.468	15
1.010	—	—	1.342	7	1.342	15	1.342	9	1.35	8	1.341	15
(104)の反射強度	—	49	—	68	—	52	—	57	—	52	—	69

試料番号 産地	16 藤尾	17 亀地	18 内海鉦山	19 岩黒島	20 栗島	21 大島
hkl (Hex.)	d(CoK α) Å I/I $_0$	d(CoK α) Å I/I $_0$	d(CuK α) Å I/I $_0$	d(CoK α) Å I/I $_0$	d(CoK α) Å I/I $_0$	d(FeK α) Å I/I $_0$
012	3.737 29	3.734 34	3.735 25	3.729 30	3.735 29	3.742 27
104	2.749 100	2.749 100	2.748 100	2.747 100	2.749 100	2.753 100
110	2.543 44	2.543 70	2.543 38	2.541 40	2.543 49	2.546 41
113	2.237 18	2.237 25	2.235 20	2.235 38	2.236 18	2.239 21
024	1.867 19	1.866 27	1.867 16	1.866 22	1.866 16	1.868 19
116	1.725 27	1.725 43	1.724 28	1.724 29	1.724 43	1.726 30
214	1.505 13	1.503 13	1.505 16	1.504 13	1.505 13	1.506 14
030	1.469 14	1.469 20	1.468 10	1.468 12	1.469 12	1.470 17
1.010	1.34 9	1.3406 14	1.342 12	1.341 7	1.34 6	1.343 11
(104)の反射強度	— 78	— 44	— 49	— 77	— 90	— 63

試料番号 産地	22 赤崎	23 クンラッ	24 マラッ	25 マラッ	26 マラッ	27 ベラッ
hkl (Hex.)	d(CoK α) Å I/I $_0$	d(CoK α) Å I/I $_0$	d(CoK α) Å I/I $_0$	d(CoK α) Å I/I $_0$	d(CoK α) Å I/I $_0$	d(CuK α) Å I/I $_0$
012	3.734 27	— —	3.729 36	3.737 31	3.735 39	3.737 20
104	2.749 100	2.75 100	2.750 100	2.752 100	2.753 100	2.753 100
110	2.542 47	— —	2.543 27	2.545 37	2.545 45	2.545 38
113	2.237 17	— —	2.237 27	2.238 17	2.238 20	2.237 10
024	1.867 20	— —	1.865 36	1.870 17	1.869 24	1.869 20
116	1.726 28	— —	1.724 64	1.726 33	1.727 47	1.723 30
214	1.506 11	— —	— —	1.507 15	1.508 16	1.506 13
030	1.469 28	— —	— —	1.470 15	1.47 12	1.470 10
1.010	1.3418 8	— —	1.34 36	1.343 12	1.34 6	— —
(104)の反射強度	— 83	— 5	— 11	— 52	— 49	— 40

試料番号 產地	28 キーロン $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$	29 マナヴァラクリチ $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$	30 ラトナギリ $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$	31 オーストラリア $d(\text{CuK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$	32 ライエル山 $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$	33 西オーストラリア $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$
hkl (Hex.)						
012	3.729 29	3.727 18	3.725 29	3.731 22	3.729 29	—
104	2.743 100	2.747 100	2.743 100	2.739 100	2.746 100	Tr.
110	2.538 43	2.540 82	2.539 43	2.540 49	2.541 38	—
113	2.232 21	2.232 39	2.232 24	2.230 27	2.233 26	—
024	1.87 21	1.865 39	1.863 24	1.863 25	1.865 23	—
116	1.724 57	1.723 79	1.721 22	1.719 33	1.723 29	—
214	—	1.504 25	1.503 9	1.501 20	1.504 17	—
030	—	1.47 21	1.467 12	1.466 11	1.468 15	—
1.010	—	1.34 21	1.34 5	1.333 9	1.34 6	—
(104)の反射強度	— 14	— 28	— 58	— 42	— 65	—

試料番号 產地	34 西オーストラリア $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$	35 バンバリ $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$	36 クラゲローロ $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$	37 イルジンスク $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$	38 南アフリカ $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$	ASTM Card 3-0781 $d(\text{CoK}\alpha) \text{ \AA } I/I_0$
hkl (Hex.)						
012	3.723 26	3.731 24	—	3.729 38	3.735 26	3.73 50
104	2.747 100	2.748 100	2.743 100	2.746 100	2.747 100	2.74 100
110	2.540 44	2.542 31	—	2.541 48	2.543 49	2.54 85
113	1.234 14	2.235 18	—	2.266 16	2.236 19	2.23 70
024	1.866 23	1.866 18	1.86 30	1.866 20	1.866 18	1.86 85
116	1.723 33	1.723 27	—	1.724 38	1.722 40	1.72 100
214	1.504 14	1.50 9	1.51 30	1.504 24	1.504 13	1.50 85
030	1.468 16	1.469 11	—	1.468 26	1.468 10	1.47 85
1.010	1.34 9	1.34 9	—	1.340 11	1.34 6	1.34 70
(104)の反射強度	— 43	— 45	— 10	— 90	— 80	—

第 5 表 共存鉱物及び最強線の d の値

試料番号	産 地	共 存 鉱 物	セキテツ鉱 d_{104} (Å)	ル チ ル d_{110} (Å)
2	厚 田 村	セ キ テ ツ 鉱	2.699	
3	新 地 村	セ キ テ ツ 鉱	2.698	
13	河 辺	セ キ テ ツ 鉱	2.706	
17	亀 地	ル チ ル		3.248
23	ク ソ ラ ン	ル チ ル		3.247
24	マ ラ イ	ル チ ル		3.248
28	キ ー ロ ン	ル チ ル		3.248
29	マナヴァラクリチ	ル チ ル		3.24
30	ラ ト ナ ギ リ	ル チ ル		3.24
31	オーストラリア	セ キ テ ツ 鉱	2.696	
33	西オーストラリア	ル チ ル		3.246
34	西オーストラリア	ル チ ル		3.242
36	ク ラ ゲ ー ロ	アナターゼ, ル チル, セキテツ鉱	2.699	3.245

iii) 表面風化分解後即ち現状では

I_{100-a} , H_a の量 (16) による

I_{100-a} , H_a の量 (17) による

I_{100-a} , H_a 及び I_{100-a} , H_a の分解により生じた Fe_2O_3 の量
(14) による

I_{100-a} , H_a 及び I_{100-a} , H_a の分解により生じた TiO_2 の量
(15) による。

風化した試料で特に問題になるのは成分の一部が流出したと考えられる場合で、このような試料については現在の状態は知り得ても生成時の状態を推測することはむしろ憶測となる恐れがあるので差控える。なおパイロフェン石についても考慮しなければならないのであるが、問題があまりにも錯雑するので省略する。以上一般的に概説した手続に従って第 1 表に掲げた個々の分析値を処理して第 6 表に示すが、処理の基礎となった X 線回折データ*は第 4 表及び第 5 表に示した。

* X 線回折条件: Fe, Co(Fe), Cu(Ni); 30 KV, 10 mA; 走査速度 $\frac{1}{2}^\circ/\text{inch}/\text{min.}$; スリット系 $1^\circ-0.006''-1^\circ$, 4-1-8. シリコンにより補正。

第 6 表 X 線 による チ タ ン テ ツ

試料番号	産 地	均 溶 相 時		固 相 離 溶 後 表 面 分 解 前			
		$I_{100-a}, H_a, \%$	O%	$I_{100-a}, H_a, \%$	$I_{100-a}, H_a, \%$	O%	
1	雄 武	$I_{91}H_9$ 88.93	0.35	$I_{91}H_9$ 88.02	$il_{100}hm_{100}$ 0.91	0.35	
2	厚 田	$I_{74}H_{26}$ 92.96	0.23	$I_{89}H_{11}$ 75.12	I_9H_{91} 17.84	0.23	
5	音 羽	$il_{99}hm_1^*$ 95.40	0.47	$il_{100}hm_0$ 94.96	$il_{100}hm_{100}$ 0.44	0.47	
6	名張鉱山	$il_{100}hm_0$ 93.17	0.30	$il_{100}hm_0$ 92.86	$il_{100}hm_{100}$ 0.31	0.30	
7	„	$il_{99}hm_1$ 94.48	0.32	$il_{100}hm_0$ 93.22	$il_{100}hm_{100}$ 1.26	0.32	
8	„	$il_{98}hm_2$ 94.51	0.33	$il_{100}hm_0$ 92.89	$il_{100}hm_{100}$ 1.62	0.33	
9	„	$il_{99}hm_1$ 94.13	0.42	$il_{100}hm_0$ 93.58	$il_{100}hm_{100}$ 0.55	0.42	
10	„	$il_{100}hm_0$ 89.89	0.60				
13	河 辺	$I_{88}H_{12}$ 84.76	0.30	$il_{100}hm_0$ 70.99	$I_{24}H_{76}$ 13.77	0.30	
15	銭 原	$il_{100}hm_0$ 93.03	0.31	$il_{100}hm_0$ 92.68	$il_{100}hm_{100}$ 0.35	0.31	
18	内海鉱山	$il_{100}hm_0$ 94.36	0.49	$il_{100}hm_0$ 93.98	$il_{100}hm_{100}$ 0.38	0.49	
22	赤 崎	$il_{99}hm_1$ 88.24	0.21	$il_{100}hm_0$ 87.43	$il_{100}hm_{100}$ 0.81	0.21	
31	オーストラリア	$I_{84}H_{16}$ 92.91	0.35	$I_{98}H_2$ 79.28	I_2H_{98} 13.63	0.35	
38	南アフリカ	$il_{98}hm_2$ 96.4	0.8	$il_{100}hm_0$ 95.0	$il_{100}hm_{100}$ 1.4	0.8	

* il は d の値がチタンテツ鉱より大きくパイロフェン石よりの値のものを示し、
 hm は微量のため X 線回折データにあらわれぬ Fe_2O_3 成分 (H) を示す。

第 6 表 続

試料番号	産 地	表 面 分 解 後				合 計 %
		$I_{100-a}, H_a, \%$	$D_{Fe_2O_3}, \%$	$D_{TiO_2}, \%$	濃縮したと考えられる $D_{TiO_2}, \%$	
24	マ ラ イ	$il_{100}hm_0$ 7.67	24.23	24.25	31.26	87.41
25	„	$il_{100}hm_0$ 42.2	14.0	14.0	17.8	88.0
26	„	$il_{100}hm_0$ 63.4	7.0	7.0	9.6	87.0
27	ベ ラ ー	$il_{100}hm_0$ 67.50	5.31	5.31	11.18	89.30
28	キ ー ロ ン	$il_{100}hm_0$ 21.75	24.69	24.71	22.82	93.97
29	マ ナ ヴ ァ ラ ク リ チ	$il_{100}hm_0$ 53.43	14.52	14.53	10.96	93.44
30	ラ ト ナ ギ リ	$il_{100}hm_0$ 55.93	16.93	16.94	8.23	98.03
33	西オーストラ	$il_{100}hm_0$ 10.29	30.22	30.24	21.13	91.88
34	„	$il_{100}hm_0$ 49.57	19.39	19.40	7.37	95.73

鉍の化学分析値処理データ

表 面 分 解 後				合 計 %
$I_{100-a}, H_{a_1} \%$	$I_{100-a}, H_{1_1} \%$	$D_{Fe_2O_3} \%$	$D_{TiO_2} \%$	
$I_{91}H_9$ 80.78	il_0hm_{100} 0.91	4.12	3.47	89.28
$I_{89}H_{11}$ 70.31	I_9H_{91} 16.70	3.89	2.29	93.19
$il_{100}hm_0$ 86.07	il_0hm_{100} 0.44	4.68	4.68	95.87
$il_{100}hm_0$ 87.18	il_0hm_{100} 0.31	2.99	2.99	93.47
$il_{100}hm_0$ 87.06	il_0hm_{100} 1.26	3.24	3.24	94.80
$il_{100}hm_0$ 86.70	il_0hm_{100} 1.62	3.26	3.26	94.84
$il_{100}hm_0$ 85.66	il_0hm_{100} 0.55	4.17	4.17	94.55
$il_{100}hm_0$ 78.55		5.97	5.97	90.49
$il_{100}hm_0$ 65.46	$I_{24}H_{76}$ 12.70	3.86	3.04	85.06
$il_{100}hm_0$ 86.83	il_0hm_{100} 0.35	3.08	3.08	93.34
$il_{100}hm_0$ 84.69	il_0hm_{100} 0.38	4.89	4.89	94.85
$il_{100}hm_0$ 83.40	il_0hm_{100} 0.81	2.12	2.12	88.45
$I_{98}H_2$ 72.50	I_2H_{98} 12.46	4.80	3.50	93.26
$il_{100}hm_0$ 80.0	il_0hm_{100} 1.4	7.9	7.9	97.2

2. チタンテツ鉍の網面間隔と産状との関係

チタンテツ鉍は広く自然界に見出される鉍物で深成岩、特に斑禰岩、閃緑岩、斜長岩中に脈状又は散点をなしてあらわれる。又ペグマタイト中、及び火山岩、特に安山岩中に副成分として含まれる。なお砂鉍として広く各地の海浜、湖畔、山腹に分布する。他方、チタンテツ鉍はセキテツ鉍と高温で完全固溶体を、低温で制限固溶体を形成するのであるが、天然のチタンテツ鉍では屢急冷したために、当然二相に固相分離すべき組成のものでも高温型の均一相を保持していることなどがあって、産状とこのような特徴との関係が屢研究の対象として選ばれてきた。しかし産状とその組成との関係については、興味深い問題であるにも拘らず、純粋な試料をとり出すことが困難であるためこれまで等閑にされてきたようである。例えば熱帯地方に砂鉍として存在する試料は表面の風化が著しく、更に分解生成物の一部が流出した形跡がある。このような試料の分析値をどのように処理しても、分析値からだけでは未風化のチタンテツ鉍の組成をあらわすことはできない。又このような

試料より未風化のチタンテツ鉱の部分だけをとり出すことも極めて困難なことである。又深成岩、火山岩より直接とり出す際にも多くの不純物の混入をみて分析値が信用し難いものになる。特にチタンテツ鉱の菱面体の面に平行にセキテツ鉱が固相離溶している場合及びルチルが凝固時に微細な結晶となってチタンテツ鉱中に析出した場合、若しくはセキテツ鉱の底面の平行にチタンテツ鉱が固相離溶している場合には、既に述べたようにこれらの微細な鉱物をお互に純粹に分離することはほとんど不可能といえるであろう。ところで一方チタンテツ鉱—セキテツ鉱固溶体に就いては、化学組成と格子定数との間の直線的関係が 1953 年に E. Z. Basta によって明らかにされた。従ってこの固溶体に属する試料の格子定数若しくは網面間隔 d の値を測定することにより、間接的にはあるが、たとえ得られた試料が不純なものであっても的確な化学組成を知ることができる。そこで筆者は種々の産状を呈するチタンテツ鉱を国内及び諸外国より集め、 d の値を測定し、産状との関係を明らかにした。以下主なる産状別にその結果を記載する。

a) 領家変成帯に産するもの

- No. 5 三重県阿山郡丸柱村音羽
- No. 6 三重県名張市滝之原名張鉱山
- No. 10 „
- No. 16 奈良県生駒郡南生駒村藤尾
- No. 18 香川県小豆郡内海町三角内海鉱山
- No. 19 香川県坂出市与島町岩黒島
- No. 10 香川県三豊郡詫間町栗島
- No. 21 愛媛県越智郡大島

以上の試料はいずれも領家帯の花崗片麻岩中に胚胎される塩基性岩に起因するものであるが、この種の塩基性岩は岩相の変化が著しく、岩相によるチタンテツ鉱の d の値の変化が予測されたのであるが、予期に反してすべての試料が類似した値を示した。例えば d_{104} の値は $2.747 \sim 2.753 \text{ \AA}$ である。特に No. 6 (名張鉱山)、No. 10 (名張鉱山) について、前者は角閃石斑礫岩中より、後者はこれを貫く脈状のピエルバカイト中より抽出したものであるが、両者が全く同じ d の値をとることは、これらの試料の成因を考える際、重要な手掛りを与えるものと思われる。

b) ペグマタイト中に産するもの

- No. 13 京都府中郡大宮町河辺

No. 14 京都府中郡峰山町大呂

No. 15 大阪府三島郡見山村銭原

No. 13 (河辺) 及び No. 14 (大呂) は共に厚い板状 (例えば前者は $5\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) をなして黒雲母花崗岩を貫くペグマタイト中に産する。前者は種々の希元素鉱物と共存し、後者はパイロクスマン石、5.2% の MnO を含む黒雲母*などと共存する。これらの d の値は比較的大きくそれぞれ d_{104} で $2.753\text{ \AA}$, $2.757\text{ \AA}$ を示し、特に後者は共存鉱物にマンガンを含むものがあるためか、 d の値が大ききパイロフェン石成分をかなり含んでいるようである。No. 15 (銭原) は古生層を貫くやや塩基性のペグマタイト中のもので、 d の値は他の二つのものより小さく、 d_{104} は $2.748\text{ \AA}$ で領家帯中のものに類似している。

c) 火山岩起原と推測される砂鉱床中に産するもの

No. 1 網走支庁紋別郡雄武町

No. 2 石狩支庁厚田郡厚田村

No. 11 三重県熊野市新鹿

No. 12 三重県熊野市三木里

No. 17 島根県益田市亀地

No. 1 (雄武町), No. 2 (厚田村) はいずれも附近に存在するという安山岩より導かれたものであろう。両者とも d の値はチタンテツ鉱より小さく、セキテツ鉱成分を含んでいることを示す。即ちそれぞれの d_{104} は $2.736\text{ \AA}$, $2.735\text{ \AA}$ である。No. 11 (新鹿), No. 12 (三木里) のものは紀伊半島熊野附近に広く分布するネバダ岩、特にその中に無数に含まれる塩基性補獲岩に起因するように思われる。又 No. 17 (亀地) は基盤の含チタン輝石安山岩より導かれたものらしい。これらは前二者と異なって d の値は小さくない。 d_{104} の値はそれぞれ $2.752\text{ \AA}$, $2.753\text{ \AA}$, $2.749\text{ \AA}$ である。一般に火山岩中の試料は d の値の差が大ききようである。

d) 熱帯乃至亜熱帯地方の砂鉱床中に産するもの

No. 23 マライ, クンラン

No. 24 マライ (高品位鉱)

No. 25 マライ (中品位鉱)

* 京都大学地質学教室 立川正久による。

- No. 26 マライ (低品位鉱)
- No. 27 インド, ベラー
- No. 28 インド, キーロン
- No. 29 インド, マナヴェラクリチ
- No. 30 インド, ラトナギリ
- No. 31 オーストラリア
- No. 33 西オーストラリア (高品位鉱)
- No. 34 西オーストラリア (中品位鉱)
- No. 35 西オーストラリア, バンバーリー

以上の試料は, No. 31 (オーストラリア) を除いていずれも分解した Fe_2O_3 を一部失って相対的に TiO_2 の濃度が大きくなったものらしく, ルチルの回折線は遊離の TiO_2 の量の割には強くないのが特徴である。又かなりの量の Fe_2O_3 が含まれている試料でも赤鉄鉱の回折線は, あらわれない。これらの試料中のチタンテツ鉱の d の値は, かなり広い範囲 ($2.739 \sim 2.753 \text{ \AA}$) にわたって変化する。

e) その他のもの

- No. 3 福島県相馬郡新地村 (海岸砂鉱, $d_{104} = 2.737 \text{ \AA}$)
- No. 4 愛知県渥美郡杉山村 (海岸砂鉱, $d_{104} = 2.737 \text{ \AA}$)
- No. 22 韓国釜山市赤崎 (砂鉱, $d_{104} = 2.749 \text{ \AA}$)
- No. 32 オーストラリア, タスマニア, ライエル山 (ネルソン岩中にルチル, デイヴィダイトと共存, $d_{104} = 2.746 \text{ \AA}$)
- No. 36 ノールウエイ, クラゲーロ (塊状, $d_{104} = 2.743 \text{ \AA}$)
- No. 37 ソ連, イルシンスク (塊状, $d_{104} = 2.746 \text{ \AA}$)
- No. 38 南アフリカ (砂鉱, $d_{104} = 2.747 \text{ \AA}$)

No. 3 (新地村), No. 4 (杉山村) の d の値は小さくセキテツ鉱成分を含むことを示す。

結 論

チタンテツ鉱とセキテツ鉱とは高温で完全固溶体, 低温で制限固溶体を形成する。制限外の組成の試料では高温では均質であり得ても低温では多くの場合二相に固相分離する。この際, 冷却速度などの関係で, 必ずしも端成分或は制限点の成分に分かれるとは限らない。従来行われた顕微鏡観察では,

二相に分離したことはわかっていても、各相の組成を知ることは非常に困難であった。このことがこれまで化学分析値を処理して鉱物組成比を算出する際に、常に或る仮定を必要とした理由であった。筆者は試料の X 線回折像を検討し、既に E. Z. Basta らによって明らかにされているこの固溶体の化学組成と格子定数の関係にもとずいて、固相離溶した二相の化学組成を求め、更に関係式に代入することによって自動的に化学分析値を処理し得るようにした。又表面の酸化によって生じた分解生成物の重量比計算も、特に固溶体の場合は複雑となるが、二、三の関係式でこれを示した。

チタンテツ鉱の生成以後、内的な固相離溶であれ、或は又外的な風化分解作用であれ、或る変革を受けて多相となったときは、これをそのまま分析しても均一相をなす鉱物の分析値といえない。このような不純な試料中のチタンテツ鉱の化学組成は d の値を測定し、これより求める方が正確な値が得られる。筆者は多くの試料について d の値を測定し、産状との関係をしらべた結果次のことが明らかとなった。

a) 領家帯に層するチタンテツ鉱の d の値は、母岩の岩相の変化に無関係にはほぼ同じ値を示した。

b) 酸性ペグマタイト中のものは d の値が大きく、パイロフェン石成分を含むことを示し、古生層中の塩基性ペグマタイト中のものは、領家帯のものと類似した d の値を示した。

c) 火山岩中のチタンテツ鉱の d の値は広い範囲にわたって変化し、特に d の値が小さくセキテツ鉱成分が含まれていることを示すものの存在が目立った。

d) 熱帯地方に産するものは、種々の岩石より導かれたものらしく、 d の値は広い範囲で変化した。尚はげしい風化作用による分解生成物の Fe_2O_3 、 TiO_2 がかなり含まれている試料もあるのだが、セキテツ鉱の回折線は見られず、ルチルの回折線は非常に弱いものであった。

本研究を進めるにあたり終始懇切な御指導をいただいた京都大学理学部伊藤貞市教授並びに上田健夫助教授に深謝の意を表する。

文 献

- 1) Warren, C. H.: Econ. Geol., 13, 419-446, (1918).
- 2) Posnjak, E. and Tom. F. W. Barth: Zeits. Krist., 88, 271-280 (1934).

- 3) Basta, E. Z.: Ph. D. Thesis, Bristol, (1953). Vincent, E. A. et al.: Min. Mag., 31, 624-655, (1957).
- 4) Akimoto, S.: Japanese Journ. Geophys., 1, 1-33, (1955).
- 5) Grieve, J. and J. White: The system FeO-TiO_2 . J. Roy. Tech. Coll. (Glasgow), 4, 441-448, (1939).

(1962 年 4 月 23 日受理)