

研究報文

岩手県小晴鉱山産新鉱物萬次郎鉱について\*

Manjirōite, a new manganese dioxide mineral, from  
Kohare Mine, Iwate Prefecture, Japan

南部松夫 (Matsuo Nambu)\*\*

谷田勝俊 (Katsutoshi Tanida)\*\*

**Abstract:** Manjirōite, a new manganese dioxide mineral, occurs in the oxidation zone of rhodonite-tephroite-rhodochrosite bedded ore deposits of Kohare Mine, Iwate Prefecture, Japan, running along the boundaries between chert and schalstein of Permian age. It is associated with pyrolusite, nsutite, birnessite, cryptomelane and goethite. Manjirōite is dense compact masses up to  $10 \times 8 \times 5$  cm., with marked conchoidal fracture. Colour dark brownish-gray, luster dull, streak brownish-black. No cleavage, sp. gr. 4.29, Vickers hardness 181 av. Under the microscope opaque, distinctly anisotropic with weak pleochroism.

Analysis gives  $\text{MnO}_2$  85.79,  $\text{MnO}$  3.17,  $\text{CuO}$  0.03,  $\text{CoO}$  none,  $\text{ZnO}$  0.03,  $\text{MgO}$  0.18,  $\text{CaO}$  0.22,  $\text{Na}_2\text{O}$  2.99,  $\text{K}_2\text{O}$  1.39,  $\text{BaO}$  0.16,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.62,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.40,  $\text{TiO}_2$  none,  $\text{SiO}_2$  0.12,  $\text{H}_2\text{O}^-$  0.68,  $\text{H}_2\text{O}^+$  3.92, sum 99.71%. This corresponds to  $(\text{Na}_{0.73} \text{K}_{0.22} \text{Ca}_{0.03} \text{Ba}_{0.01})_{0.99} (\text{Mn}^{4+}_{7.46} \text{Mn}^{2+}_{0.34} \text{Al}_{0.09} \text{Fe}_{0.04} \text{Mg}_{0.03})_{7.96} \text{O}_{16} \cdot 1.64\text{H}_2\text{O}$  or  $(\text{Na}, \text{K}) \text{Mn}^{4+}_8 \text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (probably  $n < 2$ ). The DTA curve shows endothermal effects at  $530^\circ$ ,  $905^\circ$ , and  $980^\circ\text{C}$ . X-ray study shows it to be tetragonal,  $a_0$  9.916,  $c_0$  2.864Å, isostructural with cryptomelane. There is probably an isomorphous series between cryptomelane and majirōite. The strongest lines of the X-ray pattern are 2.406 (100) (121), 7.02 (98) (110), 3.14 (92) (130), 4.94 (77) (200), 2.160 (69) (301), 1.839 (46) (141), 1.548 (46) (251), 2.332 (38) (330), 1.431 (38) (002).

The name is given in honour of Dr. Manjirō Watanabe, mineralogist, economic geologist and Emeritus Professor of Tohoku University, Japan. The mineral, Manjirōite, has been approved by the Commission on New Mineral and Mineral-Name, I.M.A.

1. 緒 言

東北地方各地より産する多数の二酸化マンガングルから、X線回折像がクリプトメレー

\* 選鉱製錬研究所報告 第477号・昭和42年度日本鉱物学会年会 (42. 6. 2) にて講演

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所

(昭和42年5月16日受理)

ン鉱 ( $\text{KMn}^{4+}_8\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) と等構造を示す 50 試料をえらび、化学分析を実施した結果、クリプトメレン鉱とこの鉱物のナトリウムによる置換体 ( $\text{NaMn}^{4+}_8\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) とは連続的な等構造系をなすことがほぼ確定となり、6 産地 (岩手県小晴・小玉川・舟子沢・立川・川井・滝ノ沢各鉱山) より産する 12 試料の Na: K (原子比) が 1 より大であることがわかった。そこで、この 2 元系のうち  $\text{Na} > \text{K}$  に属する鉱物を萬次郎鉱と命名する。本文では端成分  $\text{NaMn}^{4+}_8\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  に最も近い小晴鉱山産試料をタイプとして、この鉱物学的諸性質を記述する。

萬次郎鉱は筆者らの恩師であり、本邦の鉱物学および鉱床学の進歩発展に多大の貢献をされた東北大学名誉教授渡辺萬次郎博士を記念して命名した。なお、本鉱はすでに I. M. A. の“新鉱物および鉱物名委員会”の承認をえていることを付記する。

## 2. 産地、産状および共生関係

小晴鉱山は岩手県九戸郡軽米町大字小軽米字青沢にあり、八戸線の終点久慈市の西北方直距離約 20km に位置する。第 1 図に本鉱山の位置を、この付近の萬次郎鉱およびクリプトメレン鉱の産地とともに示した。当鉱山は昭和 17 年頃、新小稲鉱山と称して稼行されて以来、操業と休山を繰返して来たが、最近ようやく安定し、二酸化マンガング精鉱 ( $\text{MnO}_2$  70% 程度) を月産 10t 内外出鉱している。

鉱床付近の地質は第 2 図に示したように、二疊紀に属すると思われる粘板岩を主とし、これにチャート・輝緑凝灰岩・砂岩などの薄層をはさみ、かつ、これらはしばしば珩岩の小岩脈で貫ぬかれ、地表部の 1~3m は新期の火山噴出物でおおわれている。一般走向は  $\text{N}10\sim 20^\circ\text{W}$  で、W に急斜しているが、褶曲と小断層の発達が顕著で、局部的な走向・傾斜の変化がはなはだしい。

鉱床は必栄坑・第 1 立坑・第 2 立坑および新大切坑の 4 鉱床に大別される。前 2 者は本鉱山開発の初期に開発されたものであり、すでに崩壊して詳細は不明である。後 2 者は目下採・探鉱の対象となっている。萬次郎鉱は昭和 39 年夏に第 2 立坑鉱床 -22m 坑よりみ出された。この坑道の地質図を第 3 図に示した。この坑道における最も主要な鉱床は輝緑凝灰岩とチャートの境界部に発達するもので、数個の小規模なレンズ状鉱体が断続し、母岩と整合的な鉱床で、これら鉱体の下盤に塊状チャートが発達するのが特徴である。またこのほかに、小規模な二酸化マンガング鉱床として、網状をなすもの、断面面に発達するもの、珩岩々脈の接触部に賦存するものなどがある。第 2 立坑鉱床は現在 -50m まで採鉱されているが、鉱石はほとんど二酸化マンガング鉱である。しかし、母岩と整合する鉱体には、まれに二酸化マンガング鉱の核をなしてロードナイト・テフロかんらん石・スベサルチン・菱マンガング鉱などからなる未酸化鉱が認められるので、二酸化マンガング鉱は下降水の影響で、珩酸マンガング鉱および炭酸マンガング鉱より二次的に、しかもその場で変化したものである。これに対し母岩と整合しない二酸化マンガング鉱は、母岩と整合する未酸化マンガング鉱床に由来する二次的な含マンガング溶液が多少移動して、割目その他の弱線部に後生的に沈澱したものとみなされる。

第 3 図に示した萬次郎鉱産地のスケッチは第 4 図のごとくである。輝緑凝灰岩に接する上盤側にはパイロルス鉱・横須賀石・パーネス鉱の密集した鉱石があり、これは灰黒色で空隙に富む。その下盤側にクリプトメレン鉱を主とし、パーネス鉱の少量を混える緻密

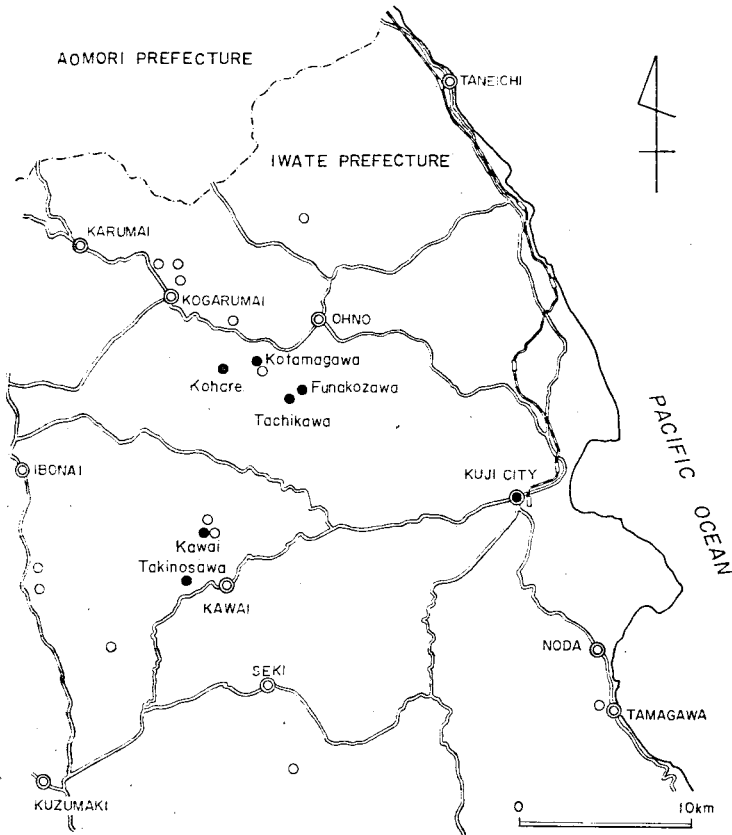


Fig.1. Map showing distribution of Manjiröite (solid circles) and Cryptomelane (open circles) in Northeastern Kitakami-Mountainland.

堅硬な部分があり、これに接して問題の萬次郎鉱が緻密な塊として、多少の針鉄鉱を混えて存在する。しかし境界は一般に不明瞭で漸移的である。

### 3. 物理的性質

萬次郎鉱は最大  $10 \times 8 \times 5$  cm 程度の塊として産し、針鉄鉱と共生する (第5図)。破面は貝殻状を呈し、劈開はみとめられない。色は鋼灰色ないし暗帯褐色で金属光沢を示し、条痕は帯褐色である。Vickers 硬度計による微小硬度は  $H_v$  (荷重 100g) = 181 (mean), Berman 比重計による比重は 4.29 (mean) である。

本鉱は琢磨良好、反射光下で黄灰白色を呈し、異方性は顕著で黄灰色、灰色、灰黒色に

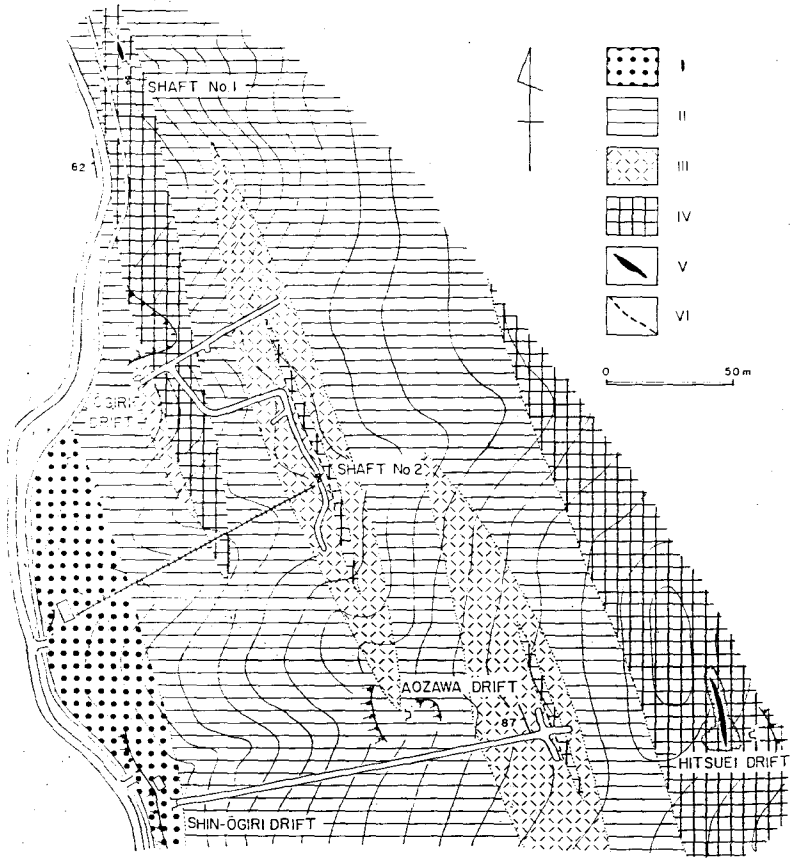


Fig. 2. Geologic map of Kohare mining area

I : Sandstone, II : Slate, III : Schalstein,  
 IV : Chert, V : Outcrop of ore deposit, VI :  
 Horizon of blind ore deposit.

変化し、反射多色性は微弱である。腐蝕試験は  $\text{HNO}_3$  と  $\text{HCl}$  でわずかに褐灰色に変じ、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (20%) および  $\text{SnCl}_2$  で黒変し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Ag. Reg.}$  などにはおかざれない。

#### 4. 化学組成

化学分析はX線回折実験に使用した精選試料の一部を用いて行なった。本鉱は塩酸に可溶で、溶解の際に塩素ガスを発生する。

分析操作は主として JIS に準じて行なったが、 $\text{H}_2\text{O}$  (+) はペンフィールド法、 $\text{MnO}_2$

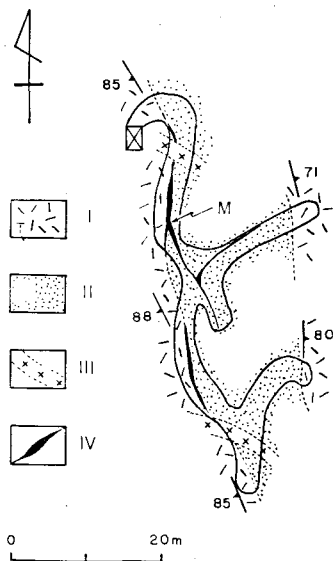


Fig. 3. Geologic map of -22m level, shaft No. 2, Kohare Mine.

I : Schalstein, II: Massive chert, III : Porphyrite dike, IV : Manganese dioxide deposits, M : Location of Manjiröite.

は硫酸第一鉄法, CoO は  $\alpha$ -ニトロソ  $\beta$ -ナフトール-ベンゼン抽出光電光度法, ZnO はジチゾン-ベンゼン抽出光電光度法, Na<sub>2</sub>O と K<sub>2</sub>O はローレンス・スミス法による抽出液を用い, 炎光光度法で定量した。

化学分析結果を第1表に示す。これより H<sub>2</sub>O(-) は吸着水, SiO<sub>2</sub> は不純物によるものとして除外し, O=16.00 として化学式をみちびくと

(Na<sub>0.73</sub>, K<sub>0.22</sub>, Ca<sub>0.03</sub>, Ba<sub>0.01</sub>)<sub>0.99</sub>  
(Mn<sup>4+</sup><sub>7.46</sub>, Mn<sup>2+</sup><sub>0.34</sub>, Al<sub>0.09</sub>, Fe<sub>0.04</sub>, Mg<sub>0.03</sub>)<sub>7.96</sub>O<sub>16.00</sub> · 1.64H<sub>2</sub>O となり, 理想組成式は (Na, K) Mn<sup>4+</sup><sub>8</sub>O<sub>16</sub> · nH<sub>2</sub>O (ただし Na>K, n<2) と書きうる。すなわち, クリプトメレーン鉱群鉱物の一般式 AR<sub>8</sub>O<sub>16</sub> · nH<sub>2</sub>O とよく一致し, この Na 置換体ということが出来る。なお, 第2表に岩手県立川・川井2鉱山から産した4種の萬次郎鉱の分析結果を示した。

### 5. X線粉末回折

萬次郎鉱は緻密塊状をなしているため, 単結晶の X線の研究を行なうことが不可能であるので, 粉末回折実験のみを行な

つた。装置は理学電機製 D 3-F 型ガイガーフレックスで, 条件はつぎのごとくである。Target : Fe, Filter : Mn, Voltage : 35KVP, Current : 10mA, Scan Factor : 4, Time Constant : 4sec, Multiplier : 1, Scanning Speed : 1/4°/min, Chert Speed : 1/2cm/min, Divergency : 2 1/2°, Receiving Slit : 2 1/2°, 0.1mm.

X線回折像より求められた面間距離と相対強度を第3表に示す。誤差補正は石英を内部標準として行なつた。これらの値を Western Australia 産クリプトメレーン鉱 (Faulring-Zwicker-Forgeng, 1960) のデータと比較すると, ほゞ良好な一致を示し, 等構造を思わせる。

クリプトメレーン鉱の結晶構造は Ramsdell (1942), Richmond-Fleischer (1942), Mathieson-Wadsley (1950), Byström-Byström (1950), Mukherjee (1959), Faulring-Zwicker-Forgeng (1960) らによつて研究され, 正方晶系, 空間群 I4/m であることがみとめられている。そこで, 萬次郎鉱の格子恒数を正方晶系として計算すると, a<sub>0</sub>=9.916Å, c<sub>0</sub>=2.864Å, c<sub>0</sub>/a<sub>0</sub>=0.289 がえられ, この値を用いて各回折線の指数配当を行なうことが出来, またQ値および面間距離を計算して第3表に併記したが, とも

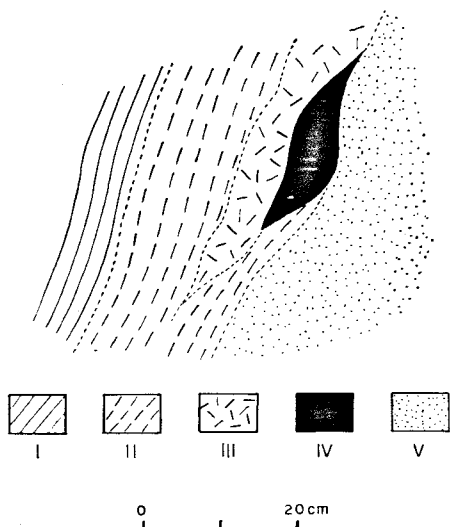


Fig. 4. Schematic diagram showing the occurrence of Manjiroite from -22m level, shaft No. 2, Kohare Mine. I : Schalstein, II : Pyrolusite+Nsutite+Birnessite, III : Cryptomelane+Birnessite, IV : Manjiroite+Goethite, V : Massive chert.

に観測値と良好な一致を示す。また比重を計算すると4.23となり、単位格子中の分子数は1となる。なお、萬次郎鉱と2,3の産地のクリプトメレーン鉱との格子恒数、物理的性質および含有されるNa, K, Ba 3者の原子比を第4表に示した。

## 9. 加熱実験

### a. 示差熱分析曲線

示差熱分析曲線は次項で述べる加熱減量曲線と共に、理学電機製高温自記式示差熱天秤装置を用い、同時に記録させた。実験は室温より1,020°Cまでの温度範囲とし、試料0.60gを用い、昇温率10°C/minで行なつた。(第6図)

第6図より、明瞭なピークとして、400°Cにはじまり530°Cに中心を有し600°Cに終る巾広い吸熱ピーク、905°Cおよび980°Cに中心を有する顕著な吸

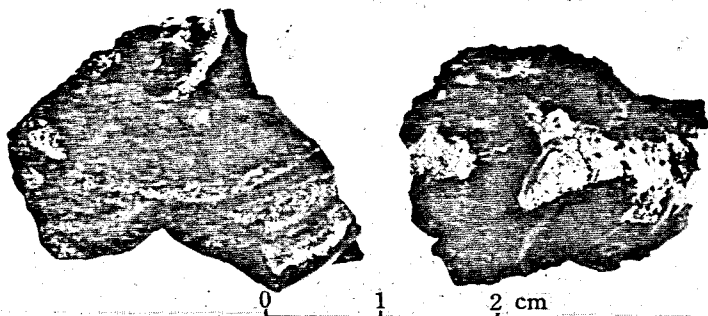


Fig. 5. Photograph of Manjiroite hand specimen from Kohare Mine. Black and white represent Manjiroite and Goethite respectively.

Table 1. Chemical analysis and calculation for Manjirōite from Kohare Mine.

	wt. %	mol. prop.		atom. ratio	cations on the basis of 16 oxygens
MnO <sub>2</sub>	85.79	0.9868	Mn <sup>4+</sup>	0.9868	7.46
MnO	3.18	0.0448	Mn <sup>2+</sup>	0.0448	0.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.0025	Fe <sup>3+</sup>	0.0050	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62	0.0061	Al <sup>3+</sup>	0.0122	0.09
CuO	0.03	0.0004	Cu	0.0004	0.00
CoO	none	—	Co	—	—
ZnO	0.03	0.0004	Zn	0.0004	0.00
MgO	0.18	0.0045	Mg	0.0045	0.03
CaO	0.22	0.0039	Ca	0.0039	0.03
BaO	0.16	0.0010	Ba	0.0010	0.01
Na <sub>2</sub> O	2.99	0.0482	Na	0.0964	0.73
K <sub>2</sub> O	1.39	0.0148	K	0.0296	0.22
H <sub>2</sub> O(+)	3.92	0.2175			
H <sub>2</sub> O(-)	0.68		O	2.1174	16.00
TiO <sub>2</sub>	none				
SiO <sub>2</sub>	0.12				
			H <sub>2</sub> O		1.64
Total	99.71				

熱ピークがみられる。また 290°C に中心をもつ極めて弱い吸熱ピークと、675°C に中心をもつ弱い発熱ピークがみられる。曲線の形は、主要ピークの温度に若干の変動がみられるものの、クリプトメレーン鉱のそれと良く似ている。

#### b. 加熱減量曲線

加熱減量曲線は第7図に示した。これより、(1) 室温~325°C、(2) 325~575°C、(3) 575~700°C、(4) 700~890°C、(5) 890~925°C および (6) 925~1,020°C の6段階の減量がみとめられる。

クリプトメレーン鉱群鉱物は一般に H<sub>2</sub>O を含むが、110°C 以上で放出される水分は加熱によつて結晶構造が破かいされることなく除去され、かつ冷却後にその一部が再吸収されることから、沸石水的な性質のものであることが知られている。しかし、H<sub>2</sub>O が完全に放出してしまう実際の温度は MnO<sub>2</sub> の相変化が重複するため、精密に決定されていないが、約 500°C とされている (Gruner, 1943b; Byström·Byström, 1950)。クリプトメレーン鉱と等構造関係にある萬次郎鉱の場合も、類似の挙動をとると考えられる。萬次郎鉱の加熱減量曲線にみとめられる6段階の減量は、つぎのように解釈されよう。

(1) 室温~325°C: 重量減は 1.6% であつて、H<sub>2</sub>O(-) および H<sub>2</sub>O(+) の一部の放出によるものであり、示差熱分析曲線では 290°C の弱い吸熱ピークとして表現されている。

(2) 325~575°C: この間の減量は 5.5% であつて、示差熱分析曲線の 530°C に中

Table 2. Chemical analyses of four Manjröites from Tachikawa and Kawai Mines, Iwate Prefecture.

	Tachikawa	Kawai- 1	Kawai- 2	Kawai- 3
MnO <sub>2</sub>	84.79	83.60	85.01	81.98
MnO	2.92	5.30	2.55	3.40
CuO	0.02		0.01	0.02
CoO	0.01		0.02	0.14
ZnO	0.03		0.03	0.03
MgO	0.06	0.11	0.28	0.16
BaO	0.37	0.22	0.49	0.00
CaO	0.26	0.92	0.02	0.10
Na <sub>2</sub> O	1.89	1.90	1.84	1.88
K <sub>2</sub> O	2.27	1.92	2.17	2.25
H <sub>2</sub> O (+)	2.91	3.40	3.57	3.96
H <sub>2</sub> O (-)	2.12	0.89	0.52	3.29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.89	0.92	0.28	0.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.96	0.25	2.76	2.66
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.01	0.00	0.00
SiO <sub>2</sub>	0.24	0.17	0.34	0.22
Total	99.74	99.64	99.89	99.74
Na	54.6	59.2	54.7	55.9
K	43.2	39.5	42.4	44.1
Ba	2.2	1.3	2.9	0.0

心を有する中広い吸熱ピークに対応する。これは H<sub>2</sub>O (+) の残余の放出と、MnO<sub>2</sub>→Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の相変化に伴う脱酸素反応に由来するものと考えられ、後述の加熱相変化の実験結果によると、400°C 加熱物では Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の出現がみられないことから、少なくとも 400°C までは H<sub>2</sub>O (+) の放出によることが明らかである。いま、室温より 500°C までの減量をみると 4.3% であつて、化学分析値の全 H<sub>2</sub>O 4.60% の約 9 割に相当し、500°C までに H<sub>2</sub>O の大半が放出されたことを示している。

(3) 575°~700°C および (4) 700°~890°C : (3) および (4) の減量はそれぞれ 2.8% および 1.4% である。後述の加熱相変化の結果よりみて、この間の減量は Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成による脱酸素反応にもとづく。なお、500°~890°C の全減量は 7.0% であり、化学分析で定量された MnO<sub>2</sub> と MnO が完全に Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になつたものとしての計算値は 7.55% である。

(5) 890°~925°C : 減量は 0.5% と僅少であるが、示差熱分析曲線の 905°C の吸熱ピークに対応する。



Table 3. X-ray powder data for Manjirōite from Kohare Mine.

hkl	Monjirōite, Kohare, Iwate Prefecture, Japan				Cryptomelane, <sup>1)</sup> Western Australia		
	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>	Q <sub>obs.</sub>	Q <sub>calc.</sub>	d <sub>calc.</sub> (Å)	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
110	7.017	98	.0203	.0203	7.012	6.94	s
200	4.941	77	.0410	.0407	4.958	4.92	s
220	3.493	31	.0820	.0814	3.506	3.48	w
130	3.136	92	.1017	.1017	3.136	3.10	s
400				.1627	2.479	2.45	w
121	2.406	100	.1728	.1728	2.406	2.39	m
330	2.332	38	.1839	.1831	2.337	2.32	v w
240	2.217	23	.2035	.2034	2.218	2.20	w
301	2.160	69	.2143	.2134	2.165	2.15	m
321				.2541	1.984	1.97	v w
150				.2644	1.945	1.92	w
141	1.839	46	.2957	.2948	1.842	1.83	m
440				.3254	1.753	1.73	v w
350				.3458	1.701	1.69	v w
600				.3661	1.653	1.64	m
501	1.642	31	.3709	.3761	1.630	1.61	v w
260				.4068	1.568		
251	1.548	46	.4173	.4168	1.549	1.54	m
002	1.431	38	.4883	.4875	1.432	1.43	w

## 1) Faulring, Zwicker &amp; Forgeng (1960)

(6) 925°~1,020°C: この間で約 2.7% の重量減を示し, 同様, 980°C の吸熱ピークに対応する。(5) と (6) の両者は主として  $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$  の脱酸素反応に由来する。なお, 化学分析値より計算した  $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$  の減量は 2.49% である。

## c. 加熱相変化

クリプトメレーン鉱の加熱相変化については, Cole-Wadsley-Walkley (1947), Mc-Murdie-Golovato (1948), 岡田 (1960), Faulring-Zwicker-Forgeng (1960), 南部・谷田・北村 (1967) らの研究があり, 直接ハウスマン鉱に転移する場合と, ビクスビ鉱をへてハウスマン鉱に転移する場合とがあることが知られている。

萬次郎鉱について, 400°, 600°, 700°, 800°, 920°, 1,020°C における加熱物を X 線回折で検討し相変化を追跡した。加熱条件は示差熱分析と同様, 昇温率 10°C/min である。加熱物の X 線粉末回折線は第 5 表に示した。

400°C 加熱物では, X 線粉末回折線に変化がほとんどみとめられず, 未加熱試料よりむしろ回折強度の増大がみとめられる。この試料の格子恒数を算出すると,  $a_0=9.85\text{Å}$ ,  $c_0=2.86\text{Å}$  となり, 先に記載した未加熱試料のそれと比較すると,  $c_0$  は変化しないが,  $a_0$  に若干の収縮がみとめられる。前項でのべた加熱減量曲線より減量をよむと 2.2% で

Table 4. Comparison of some properties of Manjiröite and Cryptomelanes

	Manjiröite	Cryptomelane			
	Kohare mine, Iwate Pref., Japan	Tombstone, <sup>1)</sup> Arizona, U. S. A.	Sugar <sup>1),2)</sup> Stick, Arkansas, U. S. A.	Chikhli, <sup>3)</sup> India	Western <sup>4)</sup> Australia
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal			
$a_0$ (Å)	9.916	9.82	—	9.822	9.82
$c_0$ (Å)	2.864	2.83	—	2.858	2.86
$c_0/a_0$	0.289	0.288	—	0.291	0.291
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	281.6	272.9	275.5	275.7	275.8
Habit	Dence compact mass	Massive cleavable	Fine grained mass	—	Acicular
Colour	Brownish dark gray	Steel gray to black	Steel gray	—	Black
Sp. qr. (obs.)	4.29	4.33	4.41	4.4	—
Sp. qr. (calc.)	4.23	4.49	4.53	—	4.37
Hardness	Hv(100g) 181	3-4	6-5.5	—	—
(wt. %)					
Na <sub>2</sub> O	2.99	0.44	0.56	Small amount	0.33
K <sub>2</sub> O	1.39	3.5	3.84	2.4	4.4
BaO	0.16	0.13	tr.	Small amount	0.06
(atom. %)					
Na	75.9	15.9	18.1	—	11.5
K	23.3	83.2	81.9	—	38.0
Ba	0.8	0.9	0.0	—	0.5

1) Richmond &amp; Fleischer (1942)

2) Byström &amp; Byström (1950)

3) Mukherjee (1959)

4) Faulring, Zwicker &amp; Forngeng (1960)

あつて、全 H<sub>2</sub>O (4.60%) の約半量が放出された状態にある。

530°C に中心を有する巾広い吸熱ピーク終了直後の 600°C 加熱物は萬次郎鈷の回折線を主とするが、少量のピクスビ鈷の回折線が出現している。700°C, 800°C と加熱温度が上昇するのに伴ない、ピクスビ鈷の回折線の数が増加し、回折強度も順次増大する。しかし、800°C 加熱物でもなお萬次郎鈷の回折線は明瞭である。

905°C の吸熱反応直後の 920°C 加熱物は主としてピクスビ鈷よりなり、少量のハウスマン鈷を生じている。萬次郎鈷に相当する回折線は完全に消失し、905°C の吸熱反応で転移が完了したことを示している。この試料のピクスビ鈷の格子定数は  $a_0=9.41\text{Å}$  で

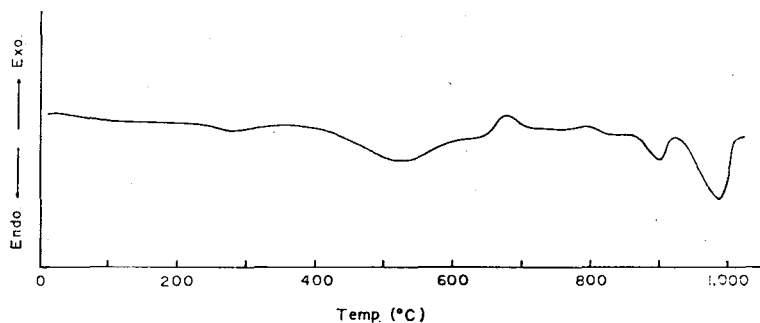


Fig.6. Differential thermal analysis curve of Manjiröite from Kohare Mine.

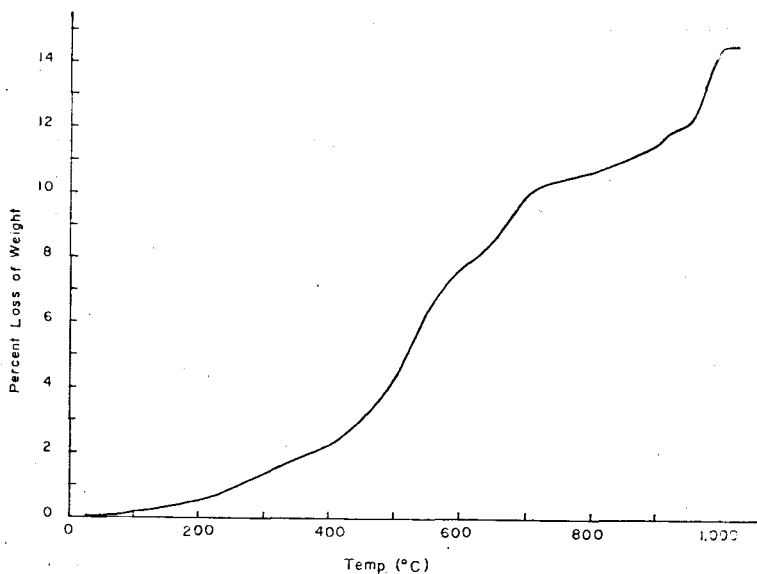


Fig.7. Thermal gravimetric analysis curve of Manjiröite from Kohare Mine.

あつて、Gruner (1943a) の報告した合成ピクスビ鉱の  $a_0=9.42\text{\AA}$  に近似している。  
 980°C の吸熱反応終了直後の 1,020°C 加熱物はピクスビ鉱の回折線が完全に消滅し、  
 ハウスマン鉱の回折線が主となる。このハウスマン鉱は格子恒数  $a_0=5.76\text{\AA}$ ,  $c_0=9.44\text{\AA}$   
 であつて、Aminoff (1926) の与えた値に一致する。

なお、905°C 以上の加熱物には筆者らがクリプトメレーン鉱の加熱物について指摘

Table 5. X-ray powder data for Manjiröite heated at various temperatures.

Room temp.	400°C		600°C		700°C		800°C		920°C		1,020°C		Minerals*	
	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I		
									7.06	21	7.06	12	X	
7.02	13	6.97	25	6.96	6	6.96	12	6.96	12				M	
4.94	10	4.92	22	4.98	14	4.94	10	4.93	5	4.92	29		H M	
								4.71	5	4.52	5		B	
						3.84	17	3.84	22	3.85	22		B	
									3.53	10	3.52	7	X	
3.49	4	3.48	7										M	
3.14	12	3.115	25	3.15	13	3.102	13	3.110	17				M	
									3.085	6	3.087	37	H	
						2.996	6	2.996	7	2.990	7		B	
									2.753	13	2.763	60	H	
									2.716	98	2.716	98	H	
				2.707	6	2.714	6	2.718	86	2.488	12	2.486	75	H
2.406	13	2.399	31	2.402	21	2.401	11	2.399	11			2.361	21	M
						2.353	11	2.355	13	2.354	15		H	
													B	
2.331	5	2.312	6										M	
2.213	3												M	
2.157	9	2.155	14	2.157	10	2.159	5	2.156	6				M	
									2.098	6			B	
											2.037	23	H	
				2.006	5b	2.005	10	2.001	11	2.004	13		B	
				1.862	7b	1.843	11	1.847	13	1.843	15		B	
1.838	6	1.836	13	1.831	5b								M	
											1.826	7	H	
											1.796	19	H	
								1.719	5	1.716	5		B	
											1.703	11	H	
		1.693	5										M	
						1.663	24	1.664	25	1.662	30		B	
1.642	4	1.644	7								1.641	9	H	
											1.576	23	H	
1.547	6	1.543	11			1.540	6	1.541	5	1.542	5	1.543	37	H
								1.529	4	1.526	4		B	
										1.488	4		B	
						1.451	5	1.452	6	1.452	9		B	
											1.441	16	H	
1.428	5	1.431	6	1.426	8								M	
						1.417	9	1.419	13	1.418	15		B	
						1.386	5	1.388	6	1.387	5	1.382	5	H B

Fe radiation, Voltage 30kV, Current 10mA, Scale factor 8, Time constant 4sec., Multiplier 1, Scanning speed 2°/min., Chert speed 2cm/min., Divergency 1°, Receiving slit 1°, 0.4mm.

\* M: Manjiröite, B: Bixbyite, H: Hausmannite, X: Unknown mineral

(南部・谷田・北村, 1967) したものと類似の 7.06Å と 3.53-3.52Å の回折線が出現するが, これらは何に帰因するかは不明で今後の問題である。

## 7. 考 察

クリプトメレーン鉱の Na 置換体である萬次郎鉱の X 線粉末回折像は, 萬次郎鉱の結

晶構造がクリプトメレン鉍と等構造（正方晶系， $I4/m$ ， $Z=1$ ）とすることによつて，都合よく説明することが出来る。筆者らが分析した純粋なクリプトメレン鉍—萬次郎鉍系鉍物 29 試料と，諸外国で発表されたクリプトメレン鉍 2 試料の  $a_0$ ， $c_0$  および 単位格子体積を Na 含量に対してプロットすると第 8 図がえられる。 $c_0$  は Na 含量にかかわらずほぼ一定であるが， $a_0$  と単位格子体積は Na の増加と共に漸増の傾向がみとめられるにしても，ある一定の規則性は求めえない。この理由は既述の化学分析結果からも明らかのように，この系は厳密な意味での 2 元系ではなく，Ba，Ca なども K を置換しているためと思われる。そこで第 8 図では， $K : Na : Ba : Ca$  原子比を算出し，Ba + Ca が 6 atom % より大であるものと小であるものとを区別してプロットしたが，後者ではほぼ直線関係が存在するのがわかつた。しかし， $K^+$  と  $Na^+$  のイオン半径をくらべてみると， $K^+$  が  $1.33\text{\AA}$  であるのに対し， $Na^+$  は  $0.98\text{\AA}$  と小さいにもかかわらず， $a_0$  と単位格子体積は Na の増加と共に漸増すると云う事実が指摘される。すでに述べたように，小晴鉍山産萬次郎鉍の  $400^\circ\text{C}$  加熱物は全  $\text{H}_2\text{O}$  の約半量が放出された状態にある

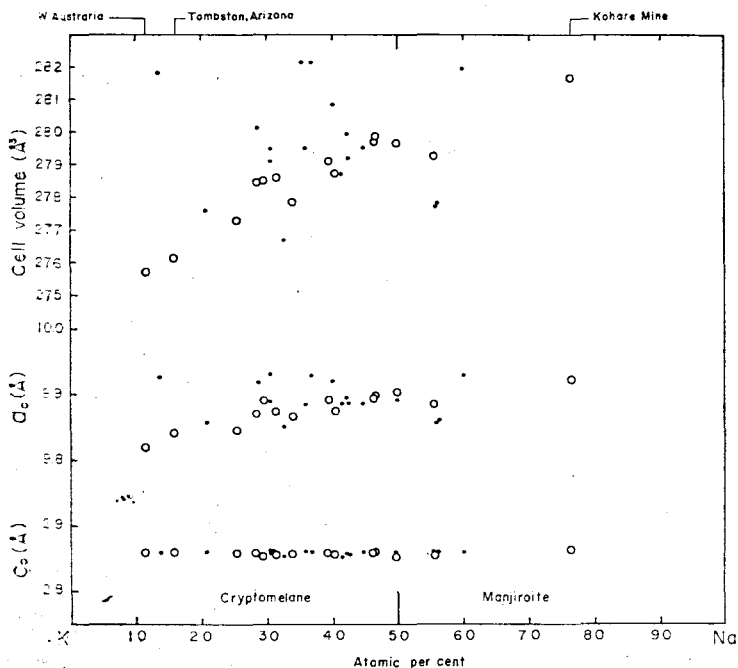


Fig. 8. Variation of cell parameters and cell volume as a function of Na content in the Cryptomelane-Manjiroite series. Circles represent samples with less than 6 per cent Ba plus Ca, dots represent samples with more than 6 per cent Ba plus Ca.

が、X線粉末回折線にほとんど変化がみられず、未加熱試料よりもむしろ回折強度の増大がみとめられ、また格子定数は  $a_0=9.85\text{\AA}$ ,  $c_0=2.86\text{\AA}$  であつて、未加熱試料のそれと比較すると  $c_0$  は変化しないが、 $a_0$  に若干の収縮がみとめられる。さらに、化学式の算出にあつて計算される  $\text{H}_2\text{O}$  の量はクリプトメレン鉱 46 試料で 0.44~1.71 の間に変化し、平均 1.16 であるのに対し、萬次郎鉱 12 試料では 1.19~1.98 の間に変化し、平均 1.51 であつて、 $\text{H}_2\text{O}$  に富むことが明らかである。一般にクリプトメレン鉱群鉱物では、沸石と同じように水分子は構造のあきまで陽イオンに水和した状態で存在しているだろうと予測されている。上述の事実からみて、萬次郎鉱はクリプトメレン鉱に比し、より水和状態が著るしく、これが  $a_0$  の値の増大、結局は単位格子体積の増大をもたらした原因の一つであると考えられる。\*

クリプトメレン鉱群鉱物の化学式は Byström・Byström (1950), Gruner (1943b), Frondel・Marvin・Ito (1960) らによつて求められているが、これまで発表されている化学分析値からこれらの式を求めると、前2者によつて提出されている化学式にはあまり良い一致はみられず、Frondel・Marvin・Ito の式に最もよく一致する。したがつて、萬次郎鉱の化学式も一応  $(\text{Na}, \text{K}) \text{Mn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na} > \text{K}, n < 2$ ) としておくが、この系全般の結晶化学的研究にはなお再検討の余地が残されている。

萬次郎鉱は  $\text{KMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  系鉱物のうち、 $\text{Na} > \text{K}$  の領域

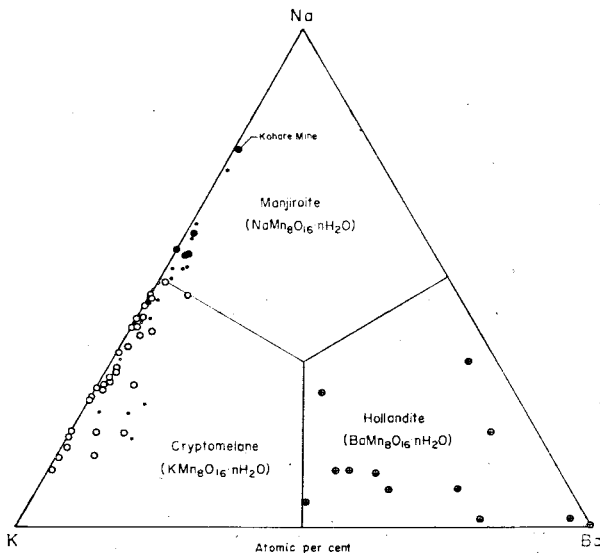


Fig. 9. Variation of the Na : K : Ba ratio of the minerals in the Cryptomelane-Manjiroite-Hollandite series. (Small circles and dots represent samples with a very small quantity of impurities)

\* この点について適切な示唆を賜つた桐山良一教授に深謝する。

の鉱物に対して命名されたが、これまで Na に最も富むものは  $\text{Na} : \text{K} = 76.5 : 23.5$  を示す小晴鉱山のものであるが、これより右の端成分までの間のもは未発見である。しかし、今後試料を豊富にすれば、この範囲のもの発見が予想される。

この系の鉱物には、K, Na の他に Ba と少量の Ca が入っている。したがって、この系はより厳密には  $\text{NaMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{BaMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  3元系または  $\text{NaMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{BaMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{CaMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  4元系として取扱かわれるべきものである。いま、これまで知られている化学分析値を Na-K-Ba 3元系にプロットすると第9図がえられる。この3元系に属する鉱物の命名区分法は今後の問題であるが、こゝでは三角図の中心より各辺に垂線を下し、この垂線を区分線として、萬次郎鉱、クリプトメレーン鉱、ホランド鉱とすることを提唱する。

## 9. 要 約

岩手県小晴鉱山より、クリプトメレーン鉱群に属する新鉱物萬次郎鉱が発見された。小晴鉱山は二疊系と考えられるチャートと輝緑凝灰岩の接触部に胚胎する層状マンガン鉱床であつて、萬次郎鉱はクリプトメレーン鉱・バイロルス鉱・横須賀石・パーネス鉱および針鉄鉱と伴ない、鉱床の酸化帯に産する。新鉱物萬次郎鉱を検討し、つぎの結果をえた。

(1) 萬次郎鉱は最大  $10 \times 8 \times 5 \text{ cm}$  程度の塊として産し、破面は貝殻状、劈開はなく、銅灰色ないし暗帯褐色である。Vickers 硬度は  $\text{Hv}$  (荷重 100g) = 181 (mean), 比重は 4.29 (mean) である。反射光下で黄白色を呈し、異方性は顕著であるが、反射多色性は弱い。

(2) 化学分析値よりみちびいた化学式は  $(\text{Na}_{0.73}, \text{K}_{0.22}, \text{Ca}_{0.03}, \text{Ba}_{0.01})_{0.99} (\text{Mn}^{4+}_{7.46}, \text{Mn}^{2+}_{0.34}, \text{Al}_{0.09}, \text{Fe}_{0.04}, \text{Mg}_{0.03})_{7.96} \text{O}_{16.00} \cdot 1.64\text{H}_2\text{O}$  となり、理想組成式は  $(\text{Na}, \text{K}) \text{Mn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na} > \text{K}$ ,  $n < 2$ ) と書きうる。すなわち、クリプトメレーン鉱群鉱物の一般式  $\text{AR}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  とよく一致し、この Na 置換体と云いうる。

(3) 本鉱は正方晶系に属し、クリプトメレーン鉱と等構造である。X 線粉末回折実験の結果、本鉱の格子常数は  $a_0 = 9.916 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 2.864 \text{ \AA}$ ,  $c_0/a_0 = 0.289$  がえられた。

(4) 示差熱分析曲線は  $530^\circ\text{C}$  に中心を有する巾広い吸熱ピーク、 $905^\circ\text{C}$  および  $980^\circ\text{C}$  に中心をもつ顕著な吸熱ピークを有し、曲線の形状はクリプトメレーン鉱のそれと類似している。

(5) 加熱による相変化は、 $400^\circ\text{C}$  では変化がみられないが、 $600^\circ\text{C}$  加熱物ではピクスピ鉱に相当する 2, 3 の回折線が出現し、 $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  と温度の上昇に伴なつてピクスピ鉱が卓越してくる。 $800^\circ\text{C}$  加熱物ではなお萬次郎鉱の回折線がみられる。 $920^\circ\text{C}$  では萬次郎鉱の回折線は完全に消失し、主としてピクスピ鉱よりなるが、少量のハウスマン鉱を生じ、 $1,020^\circ\text{C}$  ではピクスピ鉱の回折線は消滅し、ハウスマン鉱の回折線が主となる。しかし、 $920^\circ\text{C}$  以上の加熱物では  $7.06 \text{ \AA}$  と  $3.53\text{--}3.52 \text{ \AA}$  の回折線が出現し、これが何によるものかは現在のところ決定しえない。

(6) 本邦および諸外国産のクリプトメレーン鉱群鉱物の化学分析値より  $\text{Na} : \text{K} : \text{Ba}$  の原子比を計算し、三角図にプロットした結果、Na-K 間には連続的な置換関係、すなわち、端成分  $\text{KMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NaMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の間に連続的な等構造系が成立することがわかつた。そこで、この2元系のうち、端成分  $\text{NaMn}^{4+}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  に

最も近い小晴鉱山産試料をタイプとし、 $\text{Na} > \text{K}$  に属する鉱物を萬次郎鉱と命名する。

終りに、本研究を行なう機会を与えられた岩手県および小晴鉱山の関係者各位、実験に協力された東北大学選鉱製錬研究所鹿野新平、北村 強両学士に深謝の意を表する。

### 引用文献

- Amioff, G. (1926), Über die Kristallstruktur von Hausmannite ( $\text{Mn Mn}_2\text{O}_4$ ), *Z. Krist.*, **64**, 475~490.
- Byström, A. and Byström, A.M. (1950), The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and  $\alpha\text{-MnO}_2$ , *Acta Cryst.*, **3**, 146~154.
- Cole, W.F., Wadsley, A.D. and Walkley, A. (1947), An X-ray diffraction study of manganese dioxide, *Trans. Electrochem. Soc.*, **92**, 133~158.
- Faulring, G.M., Zwicker, W. K. and Forngeng, W. D. (1960), Thermal transformations and properties of cryptomelane, *Am. Mineral.*, **45**, 946~959.
- Fron del, C., Marvin, U.B. and Ito, J. (1960), New data on birnessite and hollandite, *Am. Mineral.*, **45**, 871~875.
- Gruner, J.W. (1943a), Massive bixbyite ( $\text{Mn, Fe}$ ) $_2\text{O}_3$  of low iron content (abstract), *Am. Mineral.*, **28**, 174.
- (1943b), The chemical relationship of cryptomelane (psilomelane), hollandite, and coronadite, *Am. Mineral.*, **28**, 497~506.
- Mathieson, A.McL. and Wadsley, A. (1950), The crystal structure of cryptomelane, *Am. Mineral.*, **35**, 99~101.
- McMurdie, H.F. and Golovato, E. (1948), Study of the modifications of manganese dioxide, *Jour. Res. National Bureau Stand.*, **41**, 589~600.
- Muckherjee, B. (1959), X-ray of psilomelane and cryptomelane, *Mineral. Mag.*, **32**, 166~171.
- 南部松夫, 谷田勝俊, 北村 強 (1967), 東北地方産  $\text{KMn}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaMn}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  系鉱物について (演旨), *岩鉱*, **57**, 131~132.
- 岡田広吉 (1960), クリプトメレーン鉱の加熱変化について, *岩鉱*, **44**, 23~33.
- Ramsdell, L.S. (1942), The unit cell of cryptomelane, *Am. Mineral.*, **27**, 611~613.
- Richmond, W.E. and Fleischer, M. (1942), Cryptomelane, a new name for the commonest of the "psilomelane" minerals, **27**, 607~610.