

ヤコブス鉱ーガラクス石系の熱水合成

石田, 清隆
九州大学

桃井, 斉
愛媛大学理学部地質学教室

広渡, 文利
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4705295>

出版情報 : 九州大学理学部研究報告. 地質学. 12 (3), pp.289-297, 1977-02-28. 九州大学理学部
バージョン :
権利関係 :

ヤコブス鉱—ガラクス石系の熱水合成*

石田 清隆・桃井 斉・広渡 文利

Hydrothermal synthesis of the jacobsite-galaxite join

Kiyotaka ISHIDA, Hitoshi MOMOI and Fumitoshi HIROWATARI

Abstract

The phase relationships in the jacobsite ($MnFe_2O_4$)-galaxite ($MnAl_2O_4$) join have been investigated by means of the conventional hydrothermal technique. The spinel phases were synthesized using two kinds of starting materials: oxalate mixtures and nitrate gels. The crystallization processes were also examined at 2kb and 700°C.

A solvus curve between jacobsite and galaxite was determined under various oxygen fugacities at total pressure 2kb and temperature below 750°C. The unmixing area enlarges with increasing oxygen fugacity, especially at the galaxite composition side. The solubility of iron and manganese ions in galaxite may be a good indicator of oxygen fugacity. The products were determined chemically with an electron probe micro-analyzer. The compositions of synthesized spinel deviate from the ideal $MnFe_2O_4$ - $MnAl_2O_4$ join, which is shown to be pseudobinary.

The cell dimension of the synthetic jacobsite is corresponding with those of the synthesized and natural specimens within experimental error. The cell dimension of synthetic galaxite becomes smaller with decreasing oxygen fugacity.

I. 緒 言

Mn-Fe-Al-O 系においてハウスマン鉱—ガラクス石の離溶共生は WATANABE and KATO (1966) によって報告された。

磁鉄鉱—ハウスマン鉱系については、磁性体材料として重要なため高温合成において多数の研究がある (MASON, 1943; MCMURDIE, et al., 1950; VAN HOOK and KEITH, 1958; SHAFER, 1958; YAMANAKA and NAKAHIRA, 1973)。

磁鉄鉱—鉄スピネル系については TURNOCK and EUGSTER (1962) の研究がある。

ヤコブス鉱—ガラクス石の共生は広渡・宮久(1955)によって佐賀県厳木鉱山のものについて報告された。その後 EPMA による化学分析がなされ、host のヤコブス鉱には 15~20 mole % のガラクス石分子が固溶し、guest のガラクス石中には 6~22mole % のヤコブス鉱分子が固溶することが明らかになった(広渡,

1969; 広渡・奥寺, 1971)。広渡(1969)は、ヤコブス鉱とガラクス石の離溶関係は熱変成を受けたマンガン鉱床の有力な地質温度計となることを指摘した。

今回の研究の目的は、水熱合成によって $MnFe_2O_4$ - $MnAl_2O_4$ 系の固溶関係を明らかにすることにある。この系では Mn, Fe の2種類の遷移元素が含まれるので、oxygen solid buffer を用い酸素分圧を制御した実験を行なった。

謝辞 終始有益な御指導、御援助を賜った九州大学白水晴雄教授、青木義和氏、渡辺隆氏、中牟田義博氏に感謝申し上げます。格子定数の計算は九州大学電算機センターの FACOM230-60/75 で行なった。EPMA の実験は赤嶺秀美嬢にお世話になった。なお研究費の一部に文部省科学研究費を用いた。

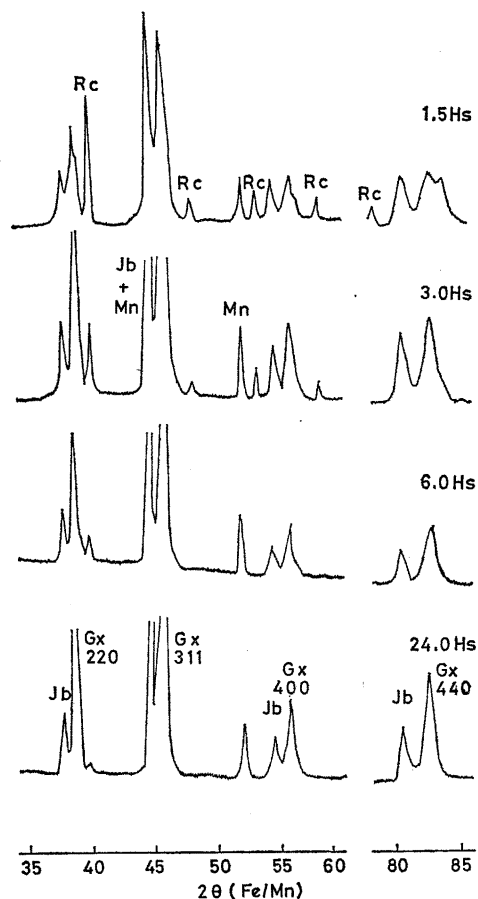
II. 実験方法

熱水合成実験はテストチューブ型ポンペを用い、試料は酸素分圧を制御しないときは銀パイプ中に純水とともに封入し、酸素分圧を制御する場合には銀—パラジウム合金のパイプに封入し、外側は酸素分圧制御用試薬を純水とともに銀パイプ中に封入した。酸素分圧の制御は EUGSTER and WONES(1962), HUBBNER

1976年8月31日受理

*1974年日本地質学会西日本支部例会および1974年と1976年日本鉱物学会年會にて講演

桃井 斉: 愛媛大学理学部地質学教室



第1図 蓚酸塩一混合物を出発物質として用いた合成物の粉末X線回折図形

Fig. 1. X-ray powder patterns of synthetic products by oxalate mixtures. Jb: ヤコブス鉱 (jacobsonite). Gx: ガラクス石 (galaxite). Rc: 菱マンガン鉱 (rhodochrosite). Mn: 緑マンガン鉱 (manganosite).

(1971)の方法に従った。

温度はアルメル・クロメル熱電対で測定し、温度制御は比例式制御器で行なった。測定精度は $\pm 5^\circ$ である。

圧力はブルドン管圧力計を用いて測定した。測定精度は ± 50 barである。

生成物の同定には、双眼顕微鏡、偏光顕微鏡、X線粉末回折装置を用いた。

格子定数の精密測定にあたっては最小自乗法を用いた(桃井, 1969)。すなわちシリコンを内部標準とし、 $20\sim 130^\circ (2\theta, \text{FeK}\alpha)$ までの7~16本の反射を使い重さを1.0として計算した。

出発物質の調整は次の2つの方法によった。

まず市販特級試薬 $\text{Mn}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、非晶質 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 を目的物質の割合に秤量し、メノウ乳鉢を用いエチルアルコール中で混合したのち室温で乾燥した。

この場合、Mn は2価の状態である。

他の試料は Roy (1956) による硝酸ゲル法を用いた。即ち、目的物質の割合に硝酸塩溶液をとり、蒸発乾固したのち、加熱炉で約 300°C で処理した。この場合、試料は酸化して黒色金属光沢を帯びたものができ、出発物質としてはこれを粉砕し黒色の粉末試料にして用いた。従って Mn はほとんど4価になっていると考えられる。また、X線回折実験ではほとんど非晶質であった。なお、化学分析は行なっていない。

III. 実験結果

1. 酸素分圧を制御しない実験

a. 水熱下における結晶化過程

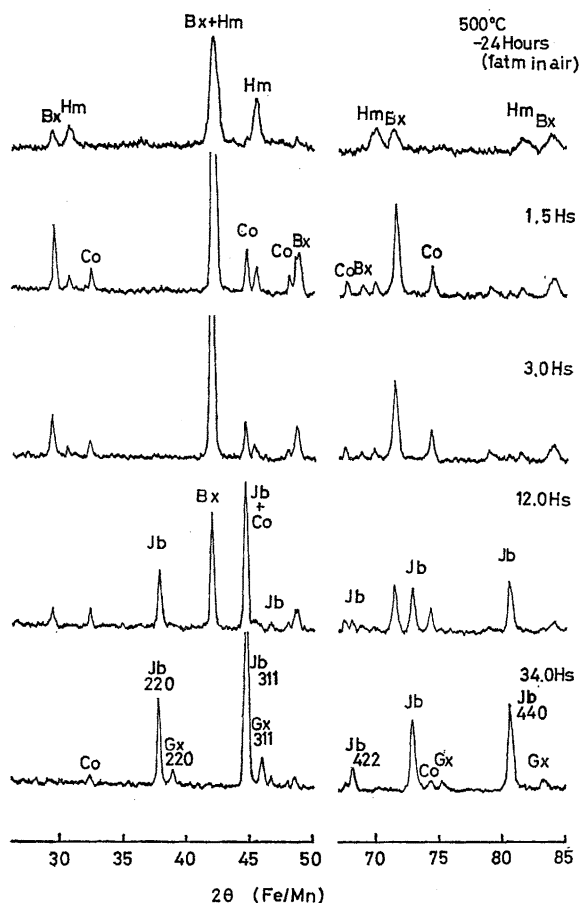
用意した2種の出発物質で、中間組成のものにつき、酸素分圧を制御しないで結晶化過程を調べた。その際全圧 2kb、温度 700°C に保った。生成物のX線粉末回折線は第1図、第2図に示す。

蓚酸塩を含む出発物質の場合、1.5時間で晶出する相は菱マンガン鉱、緑マンガン鉱、ヤコブス鉱、ガラクス石であり、反応時間を長くするにつれて菱マンガン鉱が消え、24時間たつと緑マンガン鉱、ヤコブス鉱、ガラクス石の相の組み合わせになり、さらに反応時間を延長しても相の変化はない。蓚酸塩を含む場合は酸素分圧は比較的低く、緑マンガン鉱を伴うのを特徴とする(第1図)。

硝酸ゲルを用いた場合、出発物質を空気中で 300°C 、24時間加熱したものは非晶質である。 500°C で24時間加熱すると赤鉄鉱、ピクスビ鉱の回折線があらわれる。これを水熱条件下においた場合、1.5時間で晶出する相は多い順に示すとピクスビ鉱、コランダム、赤鉄鉱であり、12時間ではピクスビ鉱、コランダム、ヤコブス鉱、34時間ではヤコブス鉱、ガラクス石、コランダムである。さらに時間を延長しても相の変化はない。硝酸ゲルを用いた反応過程では、酸素分圧は比較的高く、コランダムの晶出を特徴とする(第2図)。

b. 固溶領域

蓚酸塩を含む混合物を出発物質に用いて、ヤコブス鉱-ガラクス石 join の固溶領域についての実験を行なった。全圧はすべて 2kb、温度範囲は $500\sim 750^\circ\text{C}$ 、反応時間は2~14日である。実験結果は第1表に示す。生成物はヤコブス鉱、ガラクス石と少量の緑マンガン鉱である。ガラクス石よりの組成のものでは、鉄スピネル組成のスピネル相があらわれることがある (Run 17)。温度が 550°C 以下の場合には菱マンガン鉱が生ずる。



第 2 図 硝酸ゲルを出発物質として用いた合成物の粉末X線回折図形
 Fig. 2. X-ray powder patterns of synthetic products by nitrate gels. Bx: ビクスビ鉄 (bixbyite). Co: コランダム (corundum). Hm: 赤鉄鉱 (hematite).

Solvus の曲線は中間組成のものを中心としてほぼ対称になる。温度の上昇にともなって固溶領域は両側ともひろがり、温度700°Cではヤコブス鉄は約 25mole% のガラクス石分子を固溶し、ガラクス石は約 35mole% のヤコブス鉄分子を固溶する。

c. 合成物の化学組成

硝酸ゲルを出発物質に用いると、直径 10~20μ の大きさの結晶が得られた。ただし、ガラクス石端成分では数 μ の結晶である。この合成物を EPMA により定量分析を行なった。実験条件は加速電圧 15kv、電流 0.015μA (on pure Fe metal) である。分析した試料は第 2 表に * で示し、その結果は Mn-Fe-Al の原子比で第 3 図に示す。ヤコブス鉄とガラクス石端成分では、いずれも理想値よりも Mn イオンに富む。ガラクス石と共存するヤコブス鉄はハウスマン鉄分子にとみ、ガラクス石はややコランダム分子に富んでい

る。したがって、合成されたスピネル相の化学組成は、厳密にはヤコブス鉄-ガラクス石 join にのっていない。

2. 酸素分圧を制御した実験

a. NNO buffer で制御した場合

出発物質は硝酸ゲル法で作成した。全圧 2kb、温度 550°C~700°Cの範囲で NNO buffer を用いて合成実験を行なった。反応時間は 4日~12日間である。実験結果を第 3 表に示す。生成物は、Run 101 で緑マンガン鉄が生じた以外はすべてスピネル相である。スピネル相の固溶範囲は、硝酸塩を用いた場合とほぼ等しく、700°Cではヤコブス鉄中に約 30mole% のガラクス石分子を固溶し、ガラクス石中には約 30mole% のヤコブス鉄分子を固溶する。NNO buffer で制御した場合には、スピネル相以外の他の相を晶出しないため、スピネル相の化学組成はほぼヤコブス鉄-ガラクス石

第 1 表 蓚酸塩混合物を出発物質として用いた実験結果
Table 1. Unbuffered experimental data for oxalate mixtures.

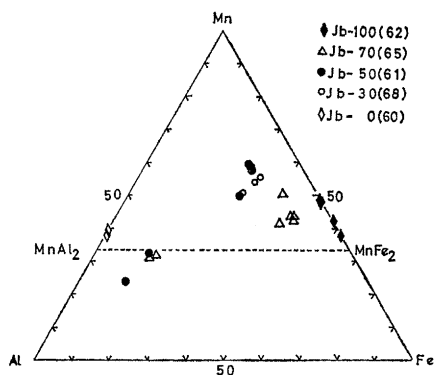
Run No.	Starting materials	Temp. (°C)	Duration (Hours)	Products	Cell dimensions (Å)
24	Ox-100*	748	52	Jb	—
25	Ox- 80	748	52	Jb	—
39	Ox- 70	748	48	Jb, Mn	—
26	Ox- 60	748	52	Jb, Gx	—
40	Ox- 50	748	48	Jb, Gx, Mn	8.477 (5) 8.331 (5)
27	Ox- 40	749	52	Jb, Gx, Mn	—
41	Ox- 30	748	48	Gx, Mn	—
28	Ox- 20	749	52	Gx, Mn	—
29	Ox- 0	749	52	Gx, Mn	—
55	Ox- 70	730	48	Gx, Mn	—
18	Ox-100	700	96	Jb, Mn	8.509 (1)
19	Ox- 80	700	96	Jb	8.451 (5)
30	Ox- 70	694	120	Gx, Jb	8.493 (5) 8.401 (5)
20	Ox- 60	700	96	Gx, Jb, Mn	8.485 (5) 8.355 (5)
31	Ox- 50	694	120	Gx, Jb, Mn	8.491 (5) 8.315 (5)
21	Ox- 40	700	96	Gx, Jb, Mn	8.486 (5) 8.304 (5)
32	Ox- 30	694	120	Gx, Mn	8.290 (5)
23	Ox- 0	700	96	Gx, Mn	8.200 (3)
53	Ox- 75	640	168	Jb, Gx	—
54	Ox- 30	630	264	Gx, Mn	—
15	Ox-100	601	116	Jb, Mn	—
33	Ox- 70	598	192	Jb, Gx	—
34	Ox- 50	598	192	Gx, Jb	8.491 (5) 8.293 (5)
35	Ox- 30	598	192	Gx, Jb	—
17	Ox- 20	601	116	Gx, Hc, Mn	—
52	Ox- 90	550	336	Jb, Rc	—
51	Ox- 30	550	336	Gx, Jb, Rc	—
42	Ox-100	502	336	Rc, Jb	—
43	Ox- 80	502	336	Rc, Jb, Gx	—
44	Ox- 60	502	336	Rc, Jb, Gx	—
45	Ox- 40	496	336	Rc, Gx, Jb	—
46	Ox- 20	496	336	Rc, Gx, Jb	—
47	Ox- 0	496	336	Rc, Co, Gx	—

Jb: ヤコブス鉱 (jacobsite). Mn: 緑マンガン鉱 (manganosite). Gx: ガラク石 (galaxite).
Hc: 鉄スピネル (hercynite). Rc: 菱マンガン鉱 (rhodochrosite). Co: コランダム (corundum).
* 出発物質の化学組成は MnFe_2O_4 mole % で示す。(Chemical composition of starting material by MnFe_2O_4 mole percent.)

第 2 表 硝酸ゲルを出発物質として用いた実験結果
Table 2. Unbuffered experimental data for nitrate gels.

Run No.	Starting materials	Temp. (°C)	Duration (Hours)	Products	Cell dimensions (Å)
62*	Nt-100	700	96	Jb	8.513 (1)
64	Nt- 90	700	96	Jb, Hm	8.503 (1)
63	Nt- 80	700	96	Jb, Hm	8.484 (1)
65*	Nt- 70	700	96	Jb, Gx(?)	8.477 (2)
66	Nt- 60	700	96	Jb, Gx	8.483 (2)
61*	Nt- 50	700	96	Jb, Gx	8.476 (3) 8.318 (5)
67	Nt- 40	700	96	Jb, Gx, Co	8.494 (6) 8.303 (3)
68*	Nt- 30	700	96	Jb, Gx, Co	8.466 (4) 8.283 (2)
69	Nt- 20	700	96	Jb, Gx, Co, (Hm)	8.448 (4) 8.265 (4)
70	Nt- 10	700	96	Jb, Gx, Co, (Hm)	8.428 (6) 8.256 (5)
60*	Nt- 0	700	96	Gx, Co	8.216 (2)

* EPMA で分析した試料 (Samples were chemically analyzed by EPMA.)
Hm: 赤鉄鉱 (hematite).



第 3 図 合成スピネル相の化学組成
Fig. 3. Chemical variation in cation ratio for some synthetic spinels.

join 上にあるものと推定される。

b. HM buffer で制御した実験

出発物質は硝酸ゲル法で作成した。全圧 2kb, 温度 550°C~700°Cの範囲で HM buffer を用いて合成実験を行なった。反応時間は4日~11日間である。実験結果を第4表に示す。生成物はスピネル相以外にコランダムを伴う。

3. 合成スピネル相の格子定数

a. ヤコブス鉱の格子定数

Run 18 (第1表) で合成したヤコブス鉱は緑マンガンを伴うため、Fe²⁺ イオンによって Mn²⁺ イオンが置換されているものと思われる。酸素分圧が制御された実験では、ヤコブス鉱以外に他の相はなく、理想式 MnFe₂O₄ に近い組成のヤコブス鉱が合成されたものと思われる。格子定数は、第4表に示す Run 77 (HM buffer) では 8.509±0.001Å, また、第3表に示す Run 74 (NNO buffer) では、8.510±0.001Å である。

b. ガラクス石の格子定数

蓚酸塩を含む出発物質を用い、酸素分圧を制御しないで合成したガラクス石は緑マンガンを伴い、その格子定数は 8.200±0.003Å であり、他のものに比べて小さい (Run 23, 第1表)。これは Mn: Al イオン比が 1:2 より Mn に乏しくなり、陽イオンの空孔が生じているものと思われる。硝酸ゲルを用い酸素分圧を制御しないで合成したガラクス石はコランダムを伴い、格子定数は 8.214±0.02Å である (Run 79, 第4表)。このときのガラクス石は分析結果からも示されるように Mn, Al イオン比は 1:2 よりも Mn イオンに富む。このことから Mn イオンが Al イオンを置換しているため格子定数が大きくなったものと思

第 3 表 NNO buffes で酸素分圧を制御した実験結果

Table 3. Experimental data for NNO-buffered run.

Run No.	Starting materials	Temp. (°C)	-log fo ₂	Duration (Hours)	Products	Cell dimensions (Å)
74	Nt-100	700	16.2	108	Jb	8.510 (1)
75	Nt- 50	700	16.2	108	Jb, Gx	8.458 (1) 8.314 (2)
76	Nt- 0	700	16.2	108	Gx	8.205 (3)
91	Nt- 20	695	16.3	96	Gx	—
106	Nt- 75	696	16.3	120	Jb ₁ , Jb ₂	—
108	Nt- 35	699	16.2	120	Gx, Jb	—
111	Nt- 70	704	16.1	126	Jb ₁ , Jb ₂	—
112	Nt- 30	700	16.2	114	Gx, Jb	—
96	Nt- 50	643	17.7	106	Jb, Gx	8.466 (3) 8.294 (2)
102	Nt- 70	652	17.5	121	Jb (broad)	—
103	Nt- 35	651	17.4	121	Jb, Gx	—
110	Nt- 80	650	17.5	126	Jb (broad)	—
95	Nt- 50	599	19.2	117	Jb, Gx ₁ , Gx ₂	8.480 (4) 8.274 (3)
109	Nt- 80	603	19.0	154	Jb	—
113	Nt- 30	600	19.1	120	Jb, Gx ₁ , Gx ₂	—
101	Nt- 50	550	20.8	281	Jb, Gx ₁ , Gx ₂ , Mn	8.482 (2) 8.210 (1)

第 4 表 HM buffer で酸素分圧を制御した実験結果

Table 4. Experimental data for HM-buffered run.

Run No.	Starting materials	Temp. (°C)	-log fo ₂	Duration (Hours)	Products	Cell dimensions (Å)
77	Nt-100	705	11.2	72	Jb	8.509 (1)
78	Nt- 50	694	11.5	72	Jb, Gx, Co	8.473 (2) 8.247 (4)
79	Nt- 0	700	11.3	72	Gx, Co	8.214 (2)
105	Nt- 20	640	17.8	189	Gx, Jb, Co	—
98	Nt- 50	650	12.7	91	Jb, Gx, Co	8.474 (3) 8.265 (3)
99	Nt- 50	600	14.2	137	Jb, Gx, Co	8.483 (2) 8.236 (8)
100	Nt- 50	550	16.0	270	Jb, Gx, Co	8.492 (4) 8.234 (4)

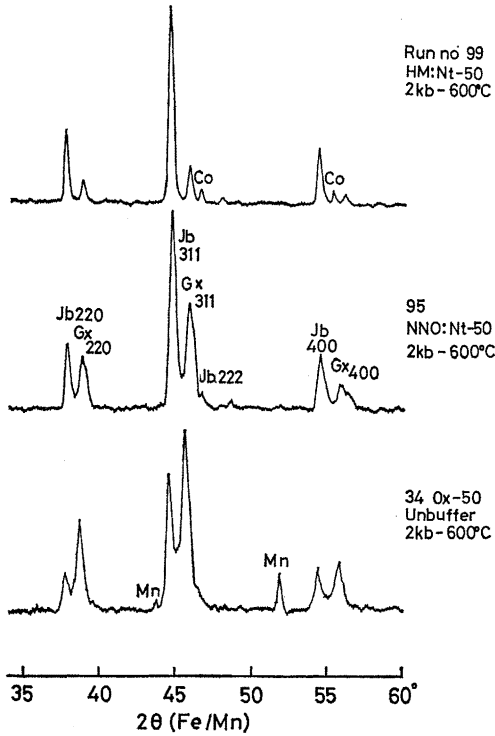
われる。NNO buffer を用いて合成したガラス石の化学組成は $MnAl_3O_4$ に近く、格子定数は $8.205 \pm 0.003 \text{Å}$ である (Run 76, 第 3 表)。

c. 共存するスピネル相の格子定数

中間組成の Jb50Gx50 を出発物質として全圧 2kb, 温度 600°C で合成した生成物の粉末 X 線回折図を第 4 図に示す。高い酸素分圧ではコランダムが晶出し (Run 99; HM buffer, 第 4 表), 蓚酸塩を用いたとき

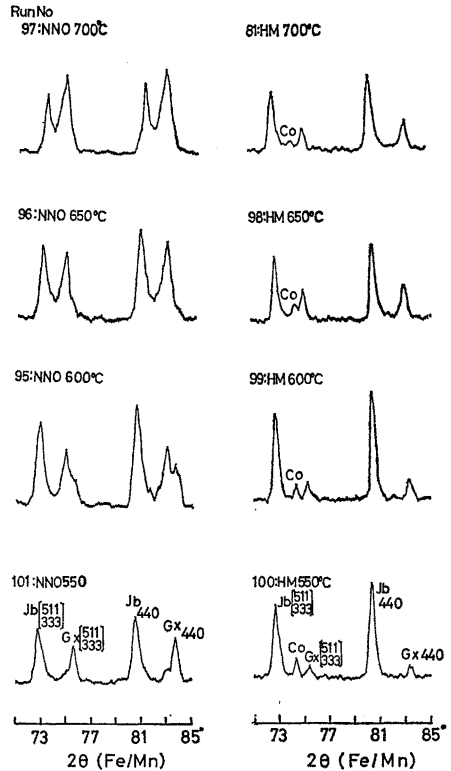
は緑マンガン鉱が生ずる (Run 34, 第 1 表)。第 4 図から分るようにヤコブス鉱とガラス石の同じ指数 (220, 311, 400) の回折線強度を比較すれば、酸素分圧が高くなるにつれてヤコブス鉱の反射強度がガラス石のそれよりも強くなる。この結果から、酸素分圧の変化につれて共存するスピネル相の化学組成と量比が変動していることが明らかである。

中間組成で酸素分圧を HM buffer および NNO



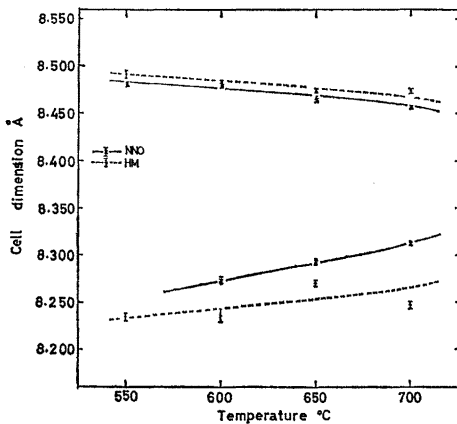
第 4 図 中間組成から合成したスピネル相の粉末 X 線回折図形

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of synthetic products with the intermediate composition between galaxite and jacobsite.



第 6 図 NNO buffer, HM buffer で合成した化合物の X 線粉末回折図形

Fig. 6. X-ray powder patterns of synthetic products in NNO and HM buffered runs.



第 5 図 NNO buffer, HM buffer で合成したヤコブス鉱, ガラクス石の格子定数

Fig. 5. Cell dimensions of jacobsite and galaxite synthesized under NNO and HM buffers.

buffer で制御して合成した共存スピネル相の格子定数と温度の関係を第 5 図に示す。また、これらの X 線粉末回折図形を第 6 図に示す。温度の上昇にともないヤコブス鉱の格子定数は小さくなり、一方、ガラクス石のそれは大きくなる。このことは温度の上昇とともに互いに固溶領域が広がっていることを示している。また、格子定数の変化から、制御した酸素分圧が異なると生成物の化学組成が異なることを示している。

IV. 考 察

今回の実験では温度下降条件下での実験を行っていないので完全な平衡条件とは異なるが、結晶作用の実験結果から考えて相対的な定性的議論は充分でできるものと考えられる。

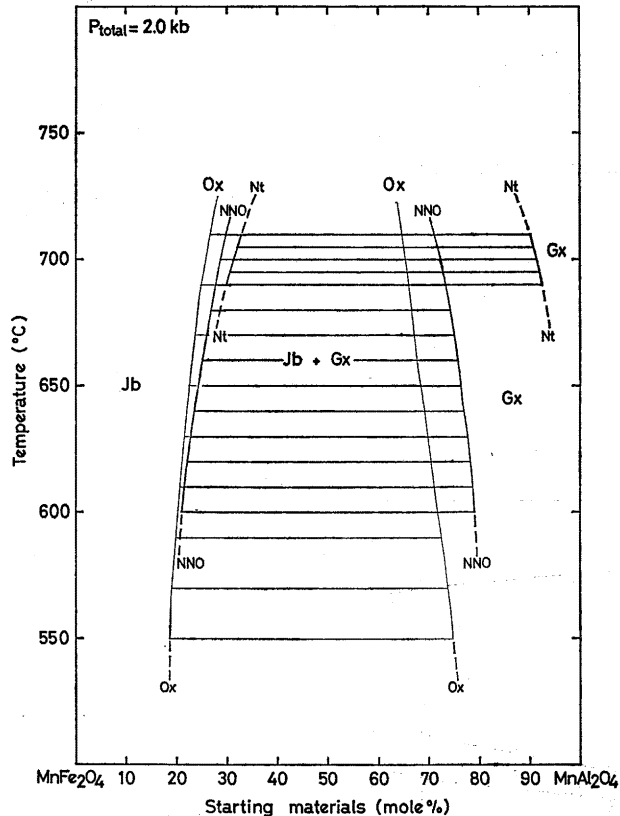
出発物質に硝酸ゲル (Mn はほとんど 4 価と考えられる) を用い、酸素分圧を制御しない場合、および HM buffer により制御した酸素分圧が高い場合には、コランダムと共存し、合成されたスピネル相の化学組

成は出発物質から期待される組成より一般に Mn イオンに富むことが明らかになった。従ってガラクス石端成分においては、 $Mn^{2+}(Al, Mn^{3+})_2O_4$ で表わされるように Mn^{2+} イオンは酸化されて Mn^{3+} の状態を含むものと考えられる。このことは格子定数と酸素分圧の関係からみても明らかであろう。すなわち、ガラクス石 ($Mn^{2+}Al_2O_4$) の組成は酸素分圧が高いとハウスマン鉱組成に近ずき、純粋なものの安定領域の限界は HM buffer よりも低いところにあると考えられる。一方、ヤコブス鉱端成分は HM buffer で制御される酸素分圧下においても容易に合成される。このことは、ヤコブス鉱の分解反応 $6MnFe_2O_4 + O_2 = 2Mn_3O_4 + 6Fe_2O_3$ が、 $4Mn_3O_4 + O_2 = 6Mn_2O_3$ の反応で制御さ

れる酸素分圧と HM buffer の間にあることを意味している。

次に酸素分圧の低い場合について考察してみると、MW buffer ($2Fe_3O_4 = 6FeO + O_2$) で行なった数例の実験に見られるように、ヤコブス鉱端成分は緑マンガニと Mn イオンを含む磁鉄鉱になり安定でなくなる ($6MnFe_2O_4 = 6MnO + Fe_3O_4 + O_2$)。

以上のことから、ヤコブス鉱とガラクス石では合成に適した酸素分圧の範囲がかなり異なっていることが明らかである。すなわち、ヤコブス鉱の生成領域は HM buffer より高い酸素分圧から MW buffer で制御される酸素分圧の間にあり、ガラクス石の生成領域はヤコブス鉱のそれより狭く、HM buffer と NNO



第 7 図 種々の条件下で決定した solvus

Fig. 7. Experimental data under various synthetic conditions.

Ox: 蓓酸塩混合物を出発物質として、酸素分圧を制御しない場合 (starting materials were oxalate mixtures, unbuffered runs.)

NNO: 硝酸ゲルを出発物質として、NNO buffer で酸素分圧を制御した場合 (NNO buffered runs.)

Nt: 硝酸ゲルを出発物質として、酸素分圧を制御しない場合 (starting materials were nitrate gels, unbuffered runs.)

buffer の間に上限があり MW buffer まで安定である。したがって HM buffer および NNO buffer による酸素分圧下では、共存するスピネル相のうちでヤコブス鉄側の固溶領域の変化はほとんどない。しかしながらガラクス石側においては、HM buffer と NNO buffer では酸素分圧のちがいでによって固溶領域は大きく変化している (第5図, 第7図)。これは酸素分圧が高くなると、端成分における場合と同じような理由で HM buffer 下で合成されたガラクス石側のスピネルは固溶領域が狭くなるためである。そこで、ヤコブス鉄と共存するガラクス石の組成が生成条件の1つである酸素分圧の推定に使用できる可能性があると考えられる。しかし、定量的な議論を行なうためには、今後さらに種々の oxygen solid buffer を用いた実験を行なうとともに、スピネル相中の Mn^{2+} の量を明らかにする必要がある。

引用文献

- EUGSTER, H. P. and WONES, D. R. (1962): Stability relations of the ferruginous biotite, annite. *Journ. Petrology*, **3**, 82-125.
- 広渡文利・宮久三千年(1955): 佐賀県殿木マンガン鉱山産 Jacobsite. 鉱山地質, **5**, 95-101.
- 広渡文利(1969): 殿木鉄山のヤコブス鉄および離溶状ガラクス石について. 九大理研報, **9**, 159-166.
- 広渡文利・奥寺 智(1971): EPMA における吸収補正および原子番号補正. 酸化鉄物 (ガラクス石・ヤコブス鉄). 九大理研報, **11**, 133-145.
- HUBBNER, J. S. (1971): Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures.
- ULMER, G. C., (ed.). *Research techniques for high pressure and temperature*, 122-177, Berlin Springer-Verlag.
- MASON, B. (1943): Mineralogical aspects of the system $FeO-Fe_2O_3-MnO-Mn_2O_3$. *Geol. Forh. Stockholm*, **65**, 95-180.
- MCMURDIE, H. F., SULLIVAN, B. M. and MUAR, F. A. (1950): High temperature X-ray study of the system $Fe_3O_4-Mn_3O_4$. *Journ. Research NBS*, **45**, 35-41.
- 桃井 齊(1969): X線ディフラクトメーターによる格子定数の決定—ばら輝石の例. 九大理研報, **9**, 59-65.
- ROY, R. (1955): Acids in hydrothermal experimentation: II, Methods of making mixtures for both "dry" and "wet" phase equilibrium studies. *Journ. Am. Cer. Soc.*, **39**, 145-146.
- SHAFFER, M. W. (1958): Phase equilibria in the ferrite region of the system Mn-Fe-O. *IBM Journ. Res. and Develop.*, **2**, 193-200.
- TURNOCK, A. C., and EUGSTER, H. P. (1962): Fe-Al oxides; Phase relationships between 1000°C. *Journ. Petrology*, **3**, 533-565.
- VAN HOOK, H. J. and KEITH, M. L. (1958): The system $Fe_3O_4-Mn_3O_4$. *Am. Miner.*, **43**, 69-83.
- WATANABE, T. and KATO, A. (1966): Ore microscopy and electron probe microanalysis of some manganese minerals with vredenburgite-type intergrowth. *Min. Soc. India, IMA vol.*, 197-202.
- YAMANAKA, T. and NAKAHIRA, M. (1973): Dependence of the cation distribution in manganese ferrite, $MnFe_2O_4$, on temperature and oxidation. *Miner. Journ.*, **7**, 202-220.