九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

# ヤコブス鉱ーガラクス石系の熱水合成

石田,清隆 <sub>九州大学</sub>

**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一ガラクス 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; YAMA-NAKA and NAKAHIRA, 1973).

磁鉄鉱一鉄スピネル系については TURNOCK and EUGSTER (1962) の研究がある.

ヤコブス鉱一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 6~22 mole % 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,

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 学会年会にて講演 1969; 広渡・奥寺, 1971). 広渡(1969)は, ャコブス鉱 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,御援助を賜わった九州大 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 FACŌM230-60/75 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ボンベを用い, 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一パラジュ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), HUEBNER

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 (jacobsite). 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.

温度はアルメルー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±5°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 ±50bar 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, 20~130°(20, FeKa)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  $Mn(COO)_2 \cdot 2H_2O$ , 非晶質  $Al_2O_3$ , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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℃ 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℃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℃, 24時間加熱したものは非晶質である. 500℃で24時間 加熱すると赤鉄鉱,ビ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ビクスビ鉱,コランダム,赤鉄鉱 であり,12時間ではビクスビ鉱,コランダム,キコブ 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 鉱ーガラクス石 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500~750℃, 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℃以下の場合は菱マンガン鉱が生ずる.





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℃ではヤコブス鉱は約 25mole%のガラクス石分子を固溶し,ガラクス石は約 35mole %のヤコブス鉱分子を固溶する.

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  $10-20\mu$  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  $\mu$  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 0.015 $\mu$ A (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-AI の原子比で第3 図に示す.ヤコブス鉱とガラクス石端 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鉱はハウスマン鉱分子 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, 厳密にはヤコブス鉱ーガラクス石 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℃~700℃の範囲で NNO bffer 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 ン鉱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, 蓚酸塩を用いた場合とほぼ等しく, 700℃ではヤコブス鉱中に約 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 コブス鉱分子を固溶する. 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鉱一ガラクス石

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	<b>Ox-</b> 70	748	48	Jb, Mn	_
26	<b>O</b> x- 60	748	52	Jb, Gx	
40	Ox- 50	748	48	Jb, Gx, Mn	8.477 (5) 8.331 (5)
27	<b>Ox</b> - 40	749	52	Jb, Gx, Mn	—
41	Ox- 30	748	48	Gx, Mn	
28	Ox- 20	749	52	Gx, Mn	<u> </u>
29	Ox- 0	749	52	Gx, Mn	·
55	<b>O</b> x- 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	<b>Ox</b> - 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	<b>O</b> x- 30	694	120	Gx, Mn	8.290 (5)
23	<b>O</b> x- 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	<b>Ox-</b> 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	<b>O</b> x- 20	601	116	Gx, Hc, Mn	—
52	Ox- 90	550	336	Jb, Rc	
51	<b>Ox</b> - 30	550	336	Gx, Jb, Rc	
42	<b>O</b> x-100	502	336	Rc, Jb	
43	Ox- 80	502	336	Rc, Jb, Gx	
44	<b>O</b> x- 60	502	336	Rc, Jb, Gx	
45	<b>O</b> x- 40	496	336	Rc, Gx, Jb	
46	<b>O</b> x- 20	496	336	Rc, Gx, Jb	·
47	Ox- 0	496	336	Rc, Co, Gx	

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.

Jb: ヤコブス鉱 (jacobsite). Mn: 緑マンガン鉱 (manganosite). Gx: ガラクス石 (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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mole %で示す. (Chemical composition of starting material by MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mole percent.)

·

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)

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.

\* 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℃~700℃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 ガン鉱を伴うため, Fe<sup>2+</sup> イオンによって Mn<sup>2+</sup> 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 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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鉱を伴い,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

Run No.	Starting materials	Temp. (°C)	-log fo <sub>2</sub>	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	<u> </u>
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, Gx1, Gx2, Mn	8.482 (2) 8.210 (1)

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.

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 <sub>2</sub>	Duration (Hours)	Products	Cell dimentions (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クス石 の化学組成は MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に近く,格子定数は8.205± 0.003Å 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℃ 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クス石の同じ指数 (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ク 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





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



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.







99:HM 600°C

95:NNO 600°C







- 第6図 NNO buffer, HM buffer で合成し た合成物のX線粉末回折図形
- Fig. 6. X-ray powder patterns of synthetic products in NNO and HM buffered runs.

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 ャ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なって 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<sup>2+</sup>(Al, Mn<sup>3+</sup>) $_{2}O_{4}$ で表わされる ように Mn<sup>2+</sup> イオンは酸化されて Mn<sup>3+</sup> 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<sup>2+</sup>Al $_{2}O_{4}$ )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 $_{2}O_{4}$ + $O_{2}$ =2Mn $_{8}O_{4}$ + 6Fe $_{2}O_{8}$ が,4Mn $_{3}O_{4}$ + $O_{2}$ =6 Mn $_{2}O_{8}$ 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>=6FeO+O<sub>2</sub>) で行なった数例 の実験に見られるように,ャコブス鉱端成分は緑マン ガン鉱と Mn イオンを含む磁鉄鉱になり安定でなく なる (6MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>=6MnO+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>).

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: 蓚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, unbufferd 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 コブス鉱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 ブス鉱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<sup>3+</sup> の量を 明らかにする必要があろう.

#### 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): 佐賀県厳木マンガン鉱 山産 Jacobsite. 鉱山地質, 5, 95-101.
- 広渡文利(1969): 厳木鉱山のヤコブス鉱および離溶状 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. 酸化鉱物(ガラクス石・ヤ コブス鉱). 九大理研報, 11, 133-145.

- HUEBNER, 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Journ. Research NBS, 45, 35-41.
- 桃井 斉(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.
- SHAFER, 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, on temperature and oxidation. *Miner. Journ.*, 7, 202-220.