

マンガン鉱床産の2,3のマンガンざくろ石について

広渡, 文利
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4738251>

出版情報：九州大学理学部研究報告．地質学之部．7（1），pp.113-119，1964-03-30．九州大学理学部
バージョン：
権利関係：



マンガン鉱床産の2, 3のマンガンざくろ石について

広 渡 文 利

On some Manganese Garnets from the Manganese Ore Deposits of Japan

Fumitoshi HIROWATARI

(Abstract)

Optical, physical, and chemical properties, and unit cell size for five manganese garnets have been determined and calculated. The five manganese garnets were collected from the manganese ore deposits of Kiuragi mine, Saga Pref., Tsutsumi mine, Furujuku mine, Kinko mine, Yamaguchi Pref., and Mie mine, Nagasaki Pref., Japan.

The manganese garnet of the Kiuragi mine occurs in the Sangun metamorphic rocks, and is associated with rhodonite and tephroite. Optical and physical data are as follows: colour, reddish brown; grain size, 0.5~1.0 mm; specific gravity, 4.042; refractive indices, 1.806; unit cell size, 11.656Å. Molecular percent composition: pyrope, 5.4; andradite, 12.3; almandine, 19.0; grossular, 11.7; spessartine, 51.4, or pyrope, 5.5; almandine, 18.8; grossular, 24.0; calderite, 12.3; spessartine 38.9.

The manganese garnet of the Tsutsumi mine occurs as banded crystal aggregates in rhodonite ore in the Paleozoic sediments. Optical and physical properties are as follows: colour, grayish brown to dark brown; specific gravity, 4.070; refractive indices, 1.798; unit cell size, 11.610Å. Molecular percent composition: pyrope, 1.4; almandine, 10.5; grossular, 12.4; spessartine, 75.2.

The manganese garnet of the Furujuku mine is found in the Paleozoic sediments, and is associated with rhodonite. Optical and physical properties are as follows; colour, light yellow to grayish brown; grain size, 0.2~0.8 mm in diameter; specific gravity, 3.979; refractive indices, 1.781; unit cell size, 11.683Å. Molecular percent composition: almandine, 2.1; grossular, 28.2; spessartine, 69.5.

The manganese garnet of the Kinko mine is found in the Paleozoic sediments. Optical and physical properties are as follows: colour, yellowish green; grain size, 0.2~1.0 mm in diameter; specific gravity, 4.146; refractive indices, 1.797; unit cell size, 11.594Å. Molecular percent composition: grossular, 2.9; spessartine, 96.0.

The manganese garnet of the Mie mine occurs in the Sambagawa metamorphic rocks and is associated with braunite ore. Optical and physical properties are as follows: colour, yellowish brown; grain size, 0.3~0.5 mm in diameter; specific gravity, 4.160; refractive indices, 1.792; unit cell size, 11.623Å. Molecular percent composition: pyrope, 4.0; almandine, 1.9; grossular, 12.4; spessartine, 81.0.

I 序 言

ざくろ石族は, pyrope garnet 系と, ugrandite garnet 系に大別され, 前者は, pyrope, almandine, spessartine, 後者は, uvarovite, grossular, andradite の端成分からなることが, 一般に認められている。ところが, 1927年, FERMOR, L. L., および SHANNON, E. V. 等は, 特殊な端成分とし

て, calderite ($\text{Mn}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), blythite ($\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Si}_3\text{O}_{12}$), skiaegite ($\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Si}_3\text{O}_{12}$) の存在を提唱したが, 普通の教科書には採用されていない。その後, 1952年, VERMAAS, F. H が, 南西アフリカの Otjosondú のマンガン鉱床から, 鉄の多いマンガンざくろ石を発見し, 検討を加えた結果, 本鉱物が calderite 分子を多量に含むざくろ石の一種である事を見出し, ふたたび, calderite 分子の存在を主張している。

また, GELLER, S., MILLER, C. E. (1959) 等は, 合成実験によって, 人工 $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ の Al 原子を Fe^{3+} 原子による置換の実験を行い, 約20%まで置換し得ることを報告している。

このように, calderite 分子の存在は, ざくろ石族の中で, とくに spessartine 分子を多量に含むマンガンざくろ石では, 鉱物学的に興味ある問題の1つと考えられる。

さて, わが国の古生層(一部中生層), および変成岩類(三波川, 三郡, 領家, 阿武隈変成帯)中には, 多数のマンガン鉱床が分布し, とくに, 花崗岩類による熱変成作用を蒙った地域の鉱床の中には, 種々のマンガン鉱物と共に, 多量のマンガンざくろ石を産出することが知られている。しかしながら, わが国のマンガンざくろ石については, あまり研究されていない。わが国では, 吉村豊文(1939, 1952)により, 加蘇鉱山から6種類のマンガンざくろ石が発見され, 詳細な鉱物学的研究が行われているのみである。

そこで, 筆者は, わが国のマンガン鉱床から産出するマンガンざくろ石について, 先ず鉱物学的記載を行い, これらの結果から, さらに calderite 分子, あるいは blythite 分子の存在を吟味しようと試みた。しかしながら, 現在までに行った試料は, 5種類に過ぎず, 上記端成分の存在を吟味するまでに至っていないが, ここでは, 一応, 現在までに得た結果を報告し, 今後の基礎資料としたい。

この仕事の大部分は, 筆者が九州大学在職中に行ったもので, 絶えず御指導を戴いた吉村豊文教授, ならびに激励をして下さった富田達教授に心より御礼申し上げる。また, 執筆にあたり, 御配慮いただいた種子田定勝助教授に感謝する。なお, 種々討論して下さい白木晴雄助教授, 桃井斉, 吉永真弓両博士に謝意を表す。最後に, 発表の許可を与えて下さった地質調査所斉藤正次所長に感謝申し上げる。

II 試料の産状と一般的性質

実験に用いた試料は, 次の5種類で, それぞれの産状, および一般的性質は, 次のとおりである。

(A) 佐賀県厳木鉱山産(試料(A))

佐賀県東松浦郡厳木町字笹原にあたり, 佐賀市の西方約15kmにあたる。本鉱山は, 三郡変成岩に属する角閃石英片岩, 黒雲母石英片岩中に胚胎するマンガン鉱床である。付近には花崗岩の進入があり, 鉱床は母岩とともに熱変成作用を蒙っている。

産出する鉱石鉱物は, 主として, バラ輝石, テフロ石, マンガンざくろ石, 菱マンガン鉱, ヤコブス鉱等からなり, 少量の硫化鉱物類を伴う(広渡, 宮久, 1955)。

マンガンざくろ石は, 一般にバラ輝石, テフロ石と密接に伴い, 肉眼的には赤褐色で, 径0.5~1mm前後の粒状の結晶である。大きい結晶では, 3mmに達し, 偏菱24面体(211)からなる。鏡下では, バラ輝石中に包有される場合が多く, やや淡褐色を示し, 光学異常は認められない。

(B) 山口県堤鉱山産(試料(B))

山口県玖珂郡周東町大字川上にあり, 国鉄岩徳線高森駅の北方約2kmにあたる。本鉱山は, 古生層のチャート中に胚胎するマンガン鉱床で, 下盤は塊状珪岩, 上盤は千枚珪岩である。鉱石鉱物は, バラ輝石, テフロ石, マンガンざくろ石等を主とし, 少量のアラバンド鉱, ダンネモル石, 菱マンガン鉱, および硫化鉱物等を伴う。

マンガンざくろ石は, 一般にバラ輝石中に縞状の集合として産出し, 色は灰褐色~黒褐色を示す。大き

さは、径 0.1~0.3mm の粒状の結晶で、時には 1~2mm に達する。結晶形は斜方12面体 (110) よりなる。鏡下では、バラ輝石、ダンネモル石、テフロ石等と共生する。

(C) 山口県古宿鉱山産 (試料 (C))

山口県玖珂郡玖珂町大字師木野にあり、国鉄岩徳線柱野駅の西方約 1km にあたる。鉱山は古生層中に胚胎するマンガン鉱床で、下盤は塊状珪岩、上盤は千枚珪岩である。

鉱石鉱物は、バラ輝石、テフロ石、マンガンざくろ石、アラバンド鉱等からなり、少量のダンネモル石、菱マンガン鉱等を伴う。マンガンざくろ石は、一般にバラ輝石に伴い、色は淡黄色~灰褐色で粒状の結晶である。大きさは径 0.2~0.8mm で、大きいものでは 2~3mm 前後である。結晶系は、(211) 面と、(110) 面が共存する。鏡下では、バラ輝石と密接に伴い、少量のピロフェン石、テフロ石と共生する。

(D) 山口県錦光鉱山産 (試料 (D))

山口県岩国市藤河にあり、岩国市の西方約 4km にあたる。鉱山は、古生層中のチャート中に胚胎するマンガン鉱床で、本鉱山の東方約 2km には、花崗岩の露出が見られる。産出する鉱石鉱物は、バラ輝石、テフロ石、アラバンド鉱、マンガンざくろ石を主とし、少量のアレガニー石、ピロックスマンガン石等を伴う。(D. E. LEE, 1955)

マンガンざくろ石は、バラ輝石に伴い、黄緑色の綺麗な結晶で、径 0.2~1.0mm 前後である。結晶形は、斜方12面体 (110) である。鏡下では、バラ輝石と共生し、一部ではテフロ石を伴う。

(E) 長崎県三重鉱山産 (試料 (E))

長崎県西彼杵郡三重村にあり、長崎市の北西方約 15km にあたる。鉱山は、三波川変成岩に属する絹雲母石英片岩、紅れん石英片岩中に胚胎するマンガン鉱床である。産出する鉱石鉱物は、ブラウン鉱を主とする。

マンガンざくろ石は、ブラウン鉱を貫く石英脈中に見られ、白雲母、黄色角閃石、紅れん石、長石等を伴う。黄褐色の自形の結晶で、径 0.3~0.5mm 前後である。時には、5mm に達するものがあり、斜方12面体 (110) である。

III 試 料 の 採 取 .

実験に用いた試料は、先ず粉碎し、hand picking 法により拾い集め、さらに双眼顕微鏡を用いて不純物を除去した。試料 A, E は、さらに 80~100mesh に粒度を揃え、ヨードメチレンを使用して、不純物を除去した。最後に試料の一部をとり、粉末にして偏光顕微鏡下で、不純物の存在を吟味した。

採取した試料の量は、試料 A 1.65 gr, 試料 B 2.62 gr, 試料 C 2.25 gr, 試料 D 1.57 gr, 試料 E 2.26gr である。

IV 物理的性質, および化学的性質

それぞれの試料について、比重、屈折率、格子常数、および化学成分の検討を行った。

(A) 比 重

試料の全部を用いて、ピクノメーター法により比重の測定を行った。その結果を第1表に示す。

(B) 屈 折 率

屈折率の測定は、ピペリンに ($\text{SbI}_3 + \text{AsI}_3$) を混入し、分散法を用いて行った。その結果は、第2表に示すとおりである。

第 1 表 マンガンざくろ石の比重

	測定値 (G)	計算値 (Fleish- er)	計算値 (Verm- ass)	計算値 (Skinn- er)
試料 A {	4.042	4.052* 4.042**	3.998* 3.992**	4.059* — **
試料 B	4.070	4.104	4.050	4.120
試料 C	3.979	3.997	3.947	4.024
試料 D	4.146	4.160	4.102	4.172
試料 E	4.160	4.074	4.020	4.093

* calderite 分子を考えない場合

** calderite 分子を考えた場合

第 2 表 マンガンざくろ石の屈折率

	測定値 (n)	計算値 (Ford)	計算値 (Skinner)
試料 A	1.806	1.804	1.804
試料 B	1.798	1.792	1.793
試料 C	1.781	1.779	1.781
試料 D	1.797	1.798	1.798
試料 E	1.792	1.788	1.788

(C) 格子 常 数

試料の一部を用いて、X 線粉末回折線を粉末カメラを用いて撮影した。試料 A, C については、対陰極は鉄で、カメラ半径は、57.3mm のものを用いた。試料 B, D, E については、対陰極はクロムで、カメラ半径は、28.8mm のものを用いた。

その結果は、第 3 表に示すとおりで、これらの結果より、格子常数を算出した。先ず、カメラのフィル

第 3 表 X 線 粉 末 回 折 線

hkl	巖木 鉱 山 産			堤 鉱 山 産			古 宿 鉱 山 産			錦 光 鉱 山 産			三 重 鉱 山 産		
	d(Å)	I	a ₀ (Å)	d(Å)	I	a ₀ (Å)	d(Å)	I	a ₀ (Å)	d(Å)	I	a ₀ (Å)	d(Å)	I	a ₀ (Å)
400	2.91	7		2.86	3		2.92	3		2.89	3		2.86	3	
420	2.60	10		2.56	8		2.60	10		2.58	8		2.56	10	
332	2.48	1		2.45	1		2.49	1					2.44	1	
422	2.36	4		2.35	2		2.39	3		2.36	1		2.35	2	
510.431	2.28	4		2.25	2		2.29	3		2.27	1		2.25	2	
521	2.12	4		2.10	3		2.13	3		2.10	1		2.10	3	
				2.04	1					2.05	1				
611.532	1.884	5		1.867	3		1.900	7		1.872	2		1.867	3	
							1.726	1							
444	1.681	5		1.663	3		1.689	3		1.666	2		1.663	3	
640	1.613	6		1.599	5		1.621	6		1.599	5		1.599	6	
642	1.558	7		1.542	8		1.563	10		1.543	6		1.543	8	
800	1.455	3	11.640	1.447	2	11.576	1.460	1	11.680	1.446	3	11.568	1.446	3	11.568
840	1.303	4	11.654	1.296	5	11.591	1.307	3	11.690	1.295	5	11.582	1.296	6	11.591
842	1.271	6	11.648	1.265	8	11.593	1.276	5	11.694	1.264	6	11.585	1.266	10	11.603
664	1.244	3	11.669	1.236	5	11.594	1.248	1	11.707	1.234	3	11.576	1.236	5	11.594
930.754				1.223	2	11.602				1.221	2	11.583	1.224	2	11.611
770	1.177	3	11.651	1.172	3	11.601	1.181	1	11.690	1.171	3	11.591	1.173	3	11.611
10.20 862	1.143	1	11.656				1.146	1	11.686						
864 10.4.0	1.082	6	11.653				1.085	5	11.685						
10.4.2	1.064	5	11.655				1.067	3	11.688						
880	1.030	5	11.653				1.033	3	11.687						

μ の伸縮、試料の大きさ等の補正を行い、指数 800 以上の指数を有する反射面について、a₀ を計算し、

a₀: $1/2\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ の外挿法から、格子常数を算定した。その結果を第 4 表に示す。

第4表 マンガンざくろ石の格子常数

	測定値 (Å)	計算値 (kx) (Fleis- her)	計算値 (Å) (Ver- maas)	計算値 (Å) (Skin- ner)
試料A {	11.656	11.648* 11.652**	11.658* 11.658**	11.673* —**
試料B	11.610	11.608	11.610	11.637
試料C	11.683	11.658	11.662	11.683
試料D	11.594	11.596	11.606	11.627
試料E	11.623	11.613	11.622	11.641

* calderite 分子を考えない場合

** calderite 分子を考えた場合

第5表 化 学 成 分

成分	試料 A	B	C	D	E
SiO ₂	36.38	37.31	34.62	35.33	37.61
TiO ₂	0.87	0.40	0.03	tr	0.60
Al ₂ O ₃	18.87	20.52	22.52	21.50	20.27
Fe ₂ O ₃	4.04	—	—	—	—
FeO	8.33	4.59	1.92	tr	0.81
MnO	22.49	32.69	30.51	41.06	35.18
MgO	1.38	0.35	tr	tr	1.23
CaO	8.32	4.25	9.80	1.02	4.27
H ₂ O	0.10	0.13	0.14	0.86	0.33
total	100.72	100.24	99.54	99.77	100.31
分析者	広渡 文利	同左	同左	同左	同左

(D) 化 学 成 分

化学分析は、普通の珪酸塩分析法によった。その結果は、第5表に示すとおりである。ここで問題になるのは、Mn の原子価である。とくに、calderite, blythite 等の端成分の存在を吟味するためには、Mn が2価であるか、3価であるかという事を検討しなければならない。しかしながら、現在の珪酸塩分析法では、Mn²⁺, Mn³⁺ は定量できないので、一般には、Mn は MnO として示されている。そこで、Mn の原子価を定める方法として、便宜上、計算によっている。その1つの方法として、単位格子中に含まれる金属原子の数を算出して、ざくろ石の理想式 $R_{24}^{II} R_{16}^{III} Si_{24} O_{96}$ [$R^{II}=Mn, Ca, Mg, Fe$; $R^{III}=Al, Fe^{III}, (Mn^{III})$] に適合するか否かを検討して見た。

その結果は、第6表に示すとおりで、いずれも $R^{II} \div 24$, $R^{III} \div 16$ となり、Mn は、MnO と考えて差支えないものと思われる。

第6表 単位格子中に含まれる各原子の数

試 料	試 料 A	試 料 B	試 料 C	試 料 D	試 料 E
Si ⁴⁺	23.29	23.80	22.14	23.13	24.19
Ti ⁴⁺	0.38	0.19	—	—	0.35
Al ³⁺	14.10	15.40	16.99	16.60	15.38
Fe ³⁺	1.91	—	—	—	—
Fe ²⁺	4.44	2.45	0.99	—	0.43
Mn ²⁺	12.14	17.67	16.53	22.78	19.17
Mg ²⁺	1.30	0.34	—	—	0.97
Ca ²⁺	5.67	2.91	6.73	0.71	2.94
O ²⁻	94.95	94.45	94.02	94.67	95.56

つぎに、O=12.00 として、それぞれの化学組成を求むれば、下記に示すとおりで、ほぼ、ざくろ石の化学式を満足させる (第7表)。

試料 A : $R''_{2.97} R'''_{2.02} Si_{2.99} O_{12.00}$

試料 B : $R''_{2.97} R'''_{1.98} Si_{3.05} O_{12.00}$

試料 C : $R''_{3.10} R'''_{1.99} Si_{3.00} O_{12.00}$

試料 D : $R''_{2.98} R'''_{2.10} Si_{2.93} O_{12.00}$

試料 E : $R''_{2.95} R'''_{1.93} Si_{3.07} O_{12.00}$

第 7 表 化学式の計算と端成分

試料	試料 A	試料 B	試料 C	試料 D	試料 E
Si ⁴⁺	2.94 ₃	3.02 ₃	2.82 ₆	2.93 ₂	3.03 ₇
Ti ⁴⁺	0.04 ₃	0.02 ₄	3.00 ₀	2.93 ₂	0.03 ₈
Al ³⁺	1.78 ₁	1.95 ₇	2.16 ₈	2.10 ₄	1.93 ₁
Fe ³⁺	0.24 ₂	1.95 ₇	1.99 ₄	2.10 ₄	1.93 ₁
Fe ²⁺	0.56 ₁	0.31 ₁	0.12 ₇		0.05 ₃
Mn ²⁺	1.53 ₄	2.24 ₄	2.11 ₀	2.88 ₇	2.40 ₆
Mg ²⁺	0.16 ₄	0.04 ₄	3.09 ₅	2.97 ₆	0.12 ₁
Ca ²⁺	0.71 ₆	0.37 ₀	0.85 ₈	0.08 ₉	0.36 ₈
端成分	試料 A	試料 B	試料 C	試料 D	試料 E
Calderite	—	—	—	—	—
Pyrope	5.4	1.4	—	—	4.0
Andradite	12.3	—	—	—	—
Almandine	19.0	10.5	2.1	—	1.9
Grossular	11.7	12.4	28.2	2.9	12.4
Spessartine	51.4	75.2	69.5	96.0	81.0
余 剰	0.2	0.5	0.2	1.1	0.7
total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

最後に、分析結果から端成分を算出した。試料 B, C, D, E 等は、第 6 表の単位格子中の原子の数をみるに、Al 原子の数が、いずれも 16 個であるので、andradite, calderite 分子は考えなくてよい。一方、試料 A は、Al 原子が 14 個、Fe^{III} 原子が 2 個存在する。したがって、端成分を計算するにあたって、2 通りの考え方がある。つまり、calderite 分子を考えても説明される。第 7 表にその結果を示す。

V 比重、屈折率、格子常数の計算

ざくろ石族については、化学成分と端成分が求められれば、これらの結果から、それぞれ、比重、屈折率、格子常数が算出されることは、古くより行われている (Ford, W. E. (1915), Stockwell C. H. (1927), Fleischer, M. (1937), 神津俊祐, 竹内常彦, 大森啓一 (1940), Vermaas, F. H. (1952), Skinner, B. J. (1956))。

筆者も、それぞれのマンガンざくろについて、比重、屈折率、格子常数を算出した。その結果は、第 1, 2, 4 表に示した。

VI 結 言

以上、わが国の古生層、および変成岩中に胚胎するマンガン鉱床から産出するマンガンざくろ石の 5 つの試料について、その産状、物理的性質、化学的性質等の検討を行った。

その結果、いずれの試料にも、spessartine 分子を多量に含み、51~96%まで変化する。また、almandine-pyrope 分子よりは、grossular をより多く含むことが認められる。とくに、錦光鉱山のものは、spessartine 分子をもっとも多量に含む種類の 1 つであろう。

calderite, blythite 分子の存在については、いずれの試料にも blythite 分子は考えられない。一方、calderite 分子については、試料 A では、12.3%の calderite 分子を考えても説明される。すなわち、calderite 分子を考えて算出した端成分をもとにして、それぞれ、比重、屈折率、格子常数等を求めた結果においても、何ら矛盾しないようである。しかしながら、今回は用いた試料が少ないので、calderite 分子の存在に

については、早急に結論できないように思われる。今後さらに多数の試料を検討すれば、得るところがあるであろう。

参 考 文 献

- FERMOR, L. L. (1927): On the composition of some Indian garnets. *Rec. Geol. Surv. India.*, **59**, 191~207.
- (1938): On the Khoharite, a new garnet, and on the nomenclature of garnets. *Rec. Geol. Surv. India.*, **73**, 468~469.
- FLEISHER, M. (1937): The relation between chemical composition and physical properties in the garnet group. *Amer. Mineral.*, **22**, 751~756.
- FORD, W. E. (1915): A study of the relations existing between the chemical, optical and other physical properties of the members of garnet group. *Amer. Jour. Sci.*, 33~49.
- GELLER, S. and MILLER, C. E. (1959): Substitution of Fe^{2+} for Al^{3+} in synthetic spessartite. *Amer. Mineral.*, **44**, 665~666.
- HERITSCH, F. (1926): Studien über den chemismus der Granaten. *Neues Jahrb.*, **55A**, 60~91.
- 広渡文利, 宮久三千年(1955): 佐賀県巖木マンガン鉱山の Jacobsite. 鉱山地質, **16**, 95~101
- 神津淑祐, 竹内常彦, 大森啓一(1940): 柘榴石の物理恒数より化学成分を算出する新方法, 及びこの方法による三石その他諸産地の柘榴石の化学成分の検討. 岩鉱誌, **23**, 203~233.
- LEE, D. E. (1955): Mineralogy of some Japanese manganese ores. *Stanf. Univ. Publ. Geol. Sci.*, **5**.
- (1962): Grossularite-spessartite garnet from the Victory mine, Gabbs, Nevada. *Amer. Mineral.*, **47**, 147~151.
- 大森啓一(1953): 柘榴石の単位格子恒数について. 鉱物雑, **1**, 169~187.
- SHANNON, E. V. (1927): Blythite and the manganese garnet from Amelia, Virginia. *J. Wash. Acad. Sci. Amer.*, **17**, 444~452.
- SRIRADAMAS, A. (1957): Diagram for the correlation of unit cell edges and refractive indices with chemical composition of garnets. *Amer. Mineral.*, **42**, 294~298.
- SKINNER, B. J. (1953): Physical properties of end-members of the garnet group. *Amer. Mineral.*, **41**, 428~436.
- STOCKWELL, C. H. (1927): An X-ray study of the garnet group. *Amer. Mineral.*, **12**, 327~344.
- TRÖGGER, E. (1959): Die Granatgruppe: Beziehungen zwischen Mineral-Chemismus und Gesteinsart. *Neues Jahrb. Min.*, **93**, 1~41.
- 吉村豊文(1938): 栃木県加蘇鉱山の地質鉱床並に鉱物共生に関する研究. 地質雑, **45**, 91~204.
- (1952): 日本のマンガン鉱床. 1~567.
- VERMAAS, F. H. (1952): Manganese-iron garnet from Otjosondou, South-West Africa. *Min. Mag.*, **29**, 946.