

始



臺灣總督府中央研究所工業部報告第六拾號

(臺灣地學記事第二卷第一號別刷)

昭和六年三月

臺灣花蓮港廳下タツキリ溪々口に於ける
黒色の轉石、特にマンガン鑛に就いて

國 府 健 次

ON THE MANGANIFEROUS PEBBLES FOUND
IN THE MOUTH OF THE TAKKIRI RIVER,
KARENKÓ REGION, TAIWAN.

By

T. KONO

Report No. 60 of the Department of Industry, Government Research

Institute, Formosa, Japan.

Reprinted from the Taiwan Tigaku Kizi,

Vol. 2. No. 1, 1931.

1931



工業部報告第四拾壹號
(水長石、ジルコン)
正 誤 表

頁	行	誤	正
1	脚註2行目	1029	1929
2	10	$x(110)$	$x(\bar{1}01)$
4	最後の表 中3行目	An...9.37	An...6.37

工業部報告第六拾號正誤表

頁	行	誤	正
1	英文表 題2行目	Región	Region
5	脚 註	Tour.	Jour.

臺灣花蓮港廳下タツキリ溪々口に於ける 黑色の轉石、特にマンガン鑛に就いて

國 府 健 次

(Kôno, T.- On the Manganiferous Pebbles found in the Mouth of the
Takkiri River, Karenkô Régión, Taiwan.)

著者は前に「タツキリ溪河口に於ける黑色の轉石に就いて」と題して、此地に見
らるゝ表面黑色のマンガン鑛及びチタン鐵鑛に就いて像報¹⁾せしが、その後この
マンガン鑛に就きて研究せる故その結果を此處に記述すべきも、それに先ちて先
づその像報を抄録せん。とす。

昭和五年六月下旬タツキリ溪々口の突角(當所は砂金の産出を以て有名なり)の
附近に於て黑色の亞金屬光澤を有する、長直径10輻内外の卵形の比重大なる轉石
數個を採取せり。それ等を手に取りて注意するに、比重比較的大なるものと、小
なるものと二種類に分つ事を得たり。

その比重大なる方を破壊すれば、その破口は灰黑色の金屬光澤を有す。之を化
學分析して次の如き結果を得たり。

SiO ₂	3.69
TiO ₂	16.57
Fe ₂ O ₃	74.09
FeO	4.31
AsO ₃	0.04

1) 國府, 臺灣地學記事 vol. 1. no. 5, Oct., 1930, p.58

MnO	1.01
ZrO ₂	0.80
Total	100.51

即ち TiO₂ を多量に含有しチタン鐵礦 (Ilmenite) の一種と考へ得べし。

更に比重小なる方を破壊すれば、黒色の亞金屬光澤を呈せる素地の中に直徑約 1—2 ㎞の薄桃色の部分數箇所あり。この薄桃色の部分を定性分析するに多量のマンガンと二酸化炭素を含有する炭酸マンガン (MnCO₃) を主成分とするものなるべしと考へ、又黒色の部分に就いては MnCO₃ が分解して更に酸化せるものなるべしと考へたり。更にこの兩部分に就きては著者の許に於て研究中なる故迫て詳報の機會あるべしと附加せり。

更に、共にこの鐵石を採取せられし當研究所工業部電氣化學科長門多氏は前記の薄桃色の部分よりやゝ褐色がかる鐵石を化學分析せられて MnO...58.45, CO₂...14.75, FeO...7.34等の百分比を示されたり。

最後にこれ等の轉石の多量に存在するは、取りも直さずこの溪の流下する峡谷即ちタロコ峽の兩岸の大部分を構成せる結晶石灰岩中にこれ等鐵物の鐵床が存在すべき事を物語るものにして、これ等の鐵床を探求する事は富源開發の意味よりしても一大急務なるべきを指摘せり。

さて前記の黒色部中に薄桃色の部分の存するマンガン鐵に就いては、著者はこの鐵石を破壊してこの二つの部分を注意深く撰別し而して兩部分即ち薄桃色の部分と、黒色の部分の各に就きて周到なる化學分析を行ひたるに、その結果次の如し。

No.1.(薄桃色部)

	A.	B.
SiO ₂	9.93	9.93

Al ₂ O ₃	2.21	2.21
Fe ₂ O ₃	2.24	2.24
MnO	43.22	46.47 (Mn ₃ O ₄ トシテ) (Mn ₃ O ₄ =2MnO.MnO ₂)
CaO	5.41	5.41
MgO	3.09	3.09
CO ₂	18.19	18.19
SO ₃	6.76	6.76
BaO	6.57	6.57
Total	97.62	100.87

(この場合は Mn₃O₄ は少かるべし、故にBの百分比合計は更に減少すべし、しかれども撰別不完全のため黒色部の Mn₃O₄ が混在せる事をも考へざるべからず。)

No.2.(黒色部)

	A.	B.
SiO ₂	10.56	10.56
Al ₂ O ₃	5.09	5.09
Fe ₂ O ₃	28.69	28.69
MnO	39.57	42.54 (Mn ₃ O ₄ トシテ) (Mn ₃ O ₄ =2MnO.MnO ₂)
CaO	2.17	2.17
MgO	1.75	1.75
CO ₂	4.28	4.28
SO ₃	5.01	5.01
BaO	0.65	0.65
Total	97.75	100.72

兩部分共 B は MnO を Mn_3O_4 に換算せる時の結果なり。即ちこの場合はマンガンは MnO としてよりも Mn_3O_4 として存在するものなる事を知り得べし。(勿論上記以外の化学成分の存在せざる事を前提として云ひ得べき事なるも、この事は定性分析及び定量分析に於て周到なる調査を遂げれば誤なきを信じて可なり。)

さて、冗慢には似たれども参考ともならばと思ひ敢て此處に記述せんとするは、前記分析表中のバリウムに就きてなり。例の如くアルカリ炭酸鹽によりて熔融して SiO_2 を分離する操作を二回繰返して、之を白金坩堝中に秤量したる後 $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ にて之を追出したるに約 10% 程の白色残渣を認めたり。その多量なるに驚きつゝも之を H_2SO_4 にて熔融して弱硫酸にて處理せるに前と殆ど同量の白色沈澱を生じたり。更に $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ にて處理するも變化なし。依て弧光スペクトル分析を行ひバリウムの存在を知りたり。バリウム (硫酸バリウム) の存在を知りて後この操作を繰り返せば眞に當然の事なれども、著者は始めよりバリウムの存在を期待せず (C. Doelter 氏の Mineralchemie の Rhodochrosit²⁾ (MnCO_3) 及び Rhodonit³⁾ (MnSiO_3) 等の分析表を見ても、バリウムを含む事は殆どなく、甚だ稀に存在しても Spur か或は 0.1% 位のものなり。又 Dana 氏の System of Mineralogy⁴⁾ 等も勿論参考せり。況んや 10% にも達する BaSO_4 の存在等は勿論豫想せざりき。

斯くしてバリウムの存在を知り又新たに化学分析を行ひて前記の結果を得たるなり。

さて前記の分析結果及び肉眼的或は顯微鏡的觀察等よりして、この鐵石の薄桃色部と黑色部との關係如何を考察するに、先づ前記の如く薄桃色部が黑色部に

2) C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie Bd. I, 1912.

3) C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie Bd. II, I Teil, 1914.

4) E. S. Dana, System of Mineralogy, 1911.

變化しつゝありと考ふべきにして、即ち黑色部によりて取り圍まれたる薄桃色部は原形を保てる僅かなる部分なり。

而して前記兩部分の分析結果を對照するに、先づ最初に氣付くは黑色部に於ける非常なる鐵分の増加なり。即ち薄桃色部に於ては Fe_2O_3 として 2.24% なるに黑色部に於ては實に 28.69% に達す。其他黑色部に於ては SiO_2 、 Al_2O_3 等の増加せるを認む。又黑色部に於ては CO_2 、 EaO 、 MgO 、 CaO 、 MnO 、 SO_3 等は反對に減少せるを認む。

即ち黑色部に於ては金屬の系統的化学分析に於ける第三類 A 屬のものは増加し、第三類 B 屬及び第四類 (アルカリ土金屬) 等は反對に減少せり。

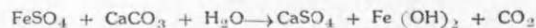
しからば、かくの如き化学成分の變化は如何なる原因に基くかと云ふに、それに就いては 1888 年に F. P. Dunnington⁵⁾ 氏は鐵及びマンガンの硫酸鹽溶液が石灰岩を貫いて流るゝ場合には鐵は容易に沈澱するも、マンガンは容易に沈澱せずしてその溶液が石灰岩のみならず、同時に空氣とも接觸するに至つて始めて沈澱するものなる事を實驗的に證明せるが、その事を考慮に入れて説明する事とせん。

勿論この場合は河原の轉石を拾ひ集めたるものにして、直接その源藏床を見ざる故明言は出来ざるも、これは前述の通りタロコ峽の結晶石灰岩中に鑛床の存するものと想像して可なるべし。少くともこの源藏床の成因が石灰岩に關係ある事は先づ間違なかるべし。

故にこの場合は次の如く説明するも可なるべし。

先づ黄鐵礦 (FeS_2) 等の酸化によりて生ずる硫酸第一鐵 (FeSO_4) 等の溶液がマンガンの化合物等に出會ひて之を溶解し、適當なる條件の下に於ては硫酸第二鐵 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) と水酸化第二鐵 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) とを生ず。かくして鐵とマンガンの硫酸鹽溶液が生じ、それ等と共に石灰岩中を貫き流るゝものとせん。しかば鐵の溶液に於ては次の如き反應起るべし。

5) F. P. Dunnington, Ann. Tour. Sci., vol. 36, 1888, p. 175

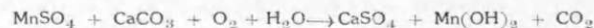


又上記の如くして $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が存在すれば勿論次の如き反應起る。



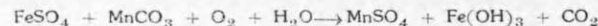
即ち始めマンガンの酸化物に出合ひて一部分沈澱せる鐵はかくして殆ど全部沈澱するなり。

しかるにマンガンの溶液に於てはかかる事なく、更に進んで空氣の供給充分なる大裂罅等に至りて次の如き反應を起す。



かくしてマンガンは始めて沈澱するなり。この際過剰の CaCO_3 (石灰岩中に於ける反應なる故勿論なり) 及び $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 等が多少水に溶解してアルカリ性となり、この際生ずる H_2CO_3 の酸性を中和して尙アルカリ性を保ちて MnCO_3 の生ずる事勿論なり。かくの如くして生じたる鐵石は即ち薄桃色部にして鐵の分量少きは上述の如く鐵は中途に喰止められ未だ此處に到達せざりしなり。

その後に至り連續的に流れ来る鐵の溶液(マンガンの溶液も多少伴へるものとして可なり)はマンガン溶液の流れつゝある跡を追ひ、着々としてその沿道に鐵の水酸化物或はそれより生じたる鐵の酸化物等の壁を作りつゝ、最早や CaCO_3 と相接離せざる範圍距離は次第に延長せられて遂に上述の如くマンガンの既に沈澱せる大裂罅に至り、 MnCO_3 等と次の如く作用すべし。



かくして MnSO_4 は一部溶液として更に他に運び去られ又バリウム(硫酸バリウムとして考へて可なり)も之等の硫酸鹽と複鹽を作り溶解度を増して溶け去る事を考へ得べし。兎も角鐵分は段々多量となり、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ より生ずる Fe_2O_3 等のために鐵石は暗黒色に変化するなり。(勿論前記の如くマンガンの酸化による事をも考慮に加ふべきなり。)

次に疑問とすべきは比較的多量のバリウムの存在なり。或はこの源鐵床附近の石灰岩が多量のバリウムを含有するには非ざるか。しかれどもこの事は一寸想像し難しとすれば矢張り他より溶液として運搬せられたるものなるべし。

普通菱マンガン鐵 (Rhodochrosite) (MnCO_3) 等の表面が黒色に変ずるは前記の如く酸化作用のため (MnCO_3 が分解して後酸化するなり) と考へらるゝが如きも、この場合の如きはそれのみに非ずして他にも有力なる原因ありと云ふべきなり。

兎も角上記の如くしてこのマンガン鐵には漸次鐵分の増加したる事想像に難からず。

次に當研究所工業部長加福博士はこのマンガン鐵の説明として次の如く提議せられたり。

之を要約して記載するに、著者はこの鐵石の兩部分を形成する化學成分の根源に就いては既に述べたる如く相互に密接なる關係ありて、しかも薄桃色部が黒色部に變化せるものなりと説明せるも、加福博士はこの兩部分間には殆ど關係なきものにして別々の溶液即ち FeSO_4 を多量に含む溶液及び MnSO_4 を主成分とする溶液等が交互に $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の溶液と作用して交互に鐵の多き部分とマンガンの多き部分とを沈澱し、かくの如く斑紋狀の鐵石を形成せるに非ずやと云ふにあり。

博士の説と著者の説明とを比較して先づ考ふべきは、黒色部と薄桃色部の境界に就いてなり。

博士によれば兩部分は別々に成生せるものなる故兩者間の關係少く、從つてその境界は比較的確然たるべきに、著者の説明の如く薄桃色部が黒色部に變化せりとすればその境は漸次的變移を示すべきなり。しかるに別圖(顯微鏡寫眞)に見る如くその境界はやゝ漸次的變移を示せり。しかれども加福博士の場合に於て、例へ別々に成生するとは云へ兩者間に多少の反應ある事は考へざるべからず。

しかりとすればこの事實もあまり決定的の證據とはなり得ざるなり。

又兩成分溶液間の關係の有無に就いても、何れなりと斷定すべき論據も無きが如し。

要するに兩説共にこの事の説明として合理的のものなりと云ひ得べし。

最後に一言したきは、著者の最も遺憾とする一事にして、即ちこの鑛石の源鑛床が未だ發見されず、従つて著者が直接その鑛床に就いて觀察の出來ざりし事なり。源鑛床の發見せられて直接に觀察する事を得ればその經濟的貢獻は云はずもがな、その成因の學術的説明に對しても決定的材料を供給すべき事を期待して可なるべし。

それに付けても一日も早くこの源鑛床の發見せる事を切望して止まざるものなり。

本研究は工業部長理學博士加藤均三氏及工業部無機工業化學科長服部 武彦氏御指導の下に行ひたるものなり。終りに臨み厚き感謝の意を表す。(完)

(臺灣總督府中央研究所工業部に於て)

(昭和六年三月十四日稿)

第 一 圖



症狀マンガン鑛(實物大)

第 二 圖



症狀マンガン鑛の黑色部と薄桃色部との境界を示す薄片顯微鏡寫眞(×55)

終