

## <報文>東北地方産ケイ酸マンガン鉱の鉱物学的研究 (第5報) : 岩手県野田玉川鉱山産含マンガンカミントン閃石について

著者	南部 松夫, 谷田 勝俊, 北村 強, 古村 民司
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	25
号	1
ページ	21-33
発行年	1969-10-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32561">http://hdl.handle.net/10097/32561</a>

# 東北地方産ケイ酸マンガン鉱の鉱物学的研究 (第5報)

## 岩手県野田玉川鉱山産含マンガンカミントン閃石について

南部松夫\* 谷田勝俊\* 北村 強\* 古村民司\*\*

Mineralogical Study of Manganese Silicate Ores in Northeastern Japan. (V)  
Manganooan Cummingtonite from Noda-Tamagawa Mine, Iwate Prefecture.

By Matsuo NAMBU, Katsutoshi TANIDA, Tsuyoshi KITAMURA and Tamiji KOMURA

Manganooan cummingtonite occurs as banded or lenticular aggregates of long prismatic to bladed crystals up to  $10 \times 5 \times 3$  mm in size, in rhodonite ore-body at + 50 m level of Kirihata bedded manganese silicate deposit at Noda-Tamagawa Mine, in the highly metamorphosed older Cretaceous quartzites by the intrusion of granodiorite.

The color is dark grayish green, specific gravity 3.15 and hardness 6.5. In transmitted light the pleochroism is very weak : X=colorless, Y = Z = pale yellow. The indices of refraction are:  $\alpha=1.638$ ,  $\beta = 1.650$ ,  $\gamma = 1.662$ ,  $\gamma - \alpha = 0.022$ ; extinction angle  $c\Delta Z = 22^\circ$ . Optically biaxial negative;  $2V\alpha = 88^\circ$ . The unit cell dimensions are:  $a_o = 9.63$ ,  $b_o = 18.11$ ,  $c_o = 5.29\text{\AA}$ ,  $\beta = 102.5^\circ$  and  $a_o \sin \beta = 9.40\text{\AA}$ ; and are very similar to those of cummingtonite-grunerite series. The chemical analysis gives the formula of  $(\text{Na}_{0.808}, \text{Ca}_{0.306}, \text{K}_{0.109}, \text{Mg}_{3.128}, \text{Mn}_{1.711}, \text{Fe}^{+2}_{0.499}, \text{Fe}^{+3}_{0.219}, \text{Al}_{0.191}, \text{Ti}_{0.038})_{7.009} \text{Si}_{3.05} \text{O}_{21.704} (\text{OH}_{2.195}, \text{F}_{0.101})_{2.296}$  as  $\text{O} + \text{OH} + \text{F} = 24$ .

The high-temperature X-ray diffraction and DTA indicate that the mineral breaks down to a mixture of clinopyroxene, jacobsite and glass at about  $1,100^\circ\text{C}$ .

(Received June 14, 1969)

### 1. 緒 言

野田玉川鉱山の含マンガン角閃石はペグマタイトないし気成鉱物およびスカルン鉱物として産するほか、変成鉱物としてケイ酸マンガン鉱中にやや普遍的に産出する。これらのうちペグマタイト鉱物として産する帯褐暗緑色のものは、含ホウ素含マンガンエッケルマン閃石であることをさきに明らかにしたが<sup>1)</sup>、今回ロードナイトを主とする層状ケイ酸マンガン鉱床中に、変成鉱物として含まれる暗帯灰緑色角閃石は含マンガンカミントン閃石であることが判明したので、この鉱物学的諸性質について記述する。

### 2. 産 状

研究に供した試料は桐畑鉱床 + 50m 坑より産したものである。この部分では鉱床の巾は1 m 内外より数 m の間に膨縮し、著るしく褶曲している。一般走向は南北に近く、 $70^\circ$  内外で西に急斜し、見かけ上の上盤には巾3 ~ 5 mの塊状チャートが発達し、さらに上位は縞状チャートとなっている。また下盤側は粘板岩の薄層より粘板岩とチャートの互層を経て、縞状チャートに移

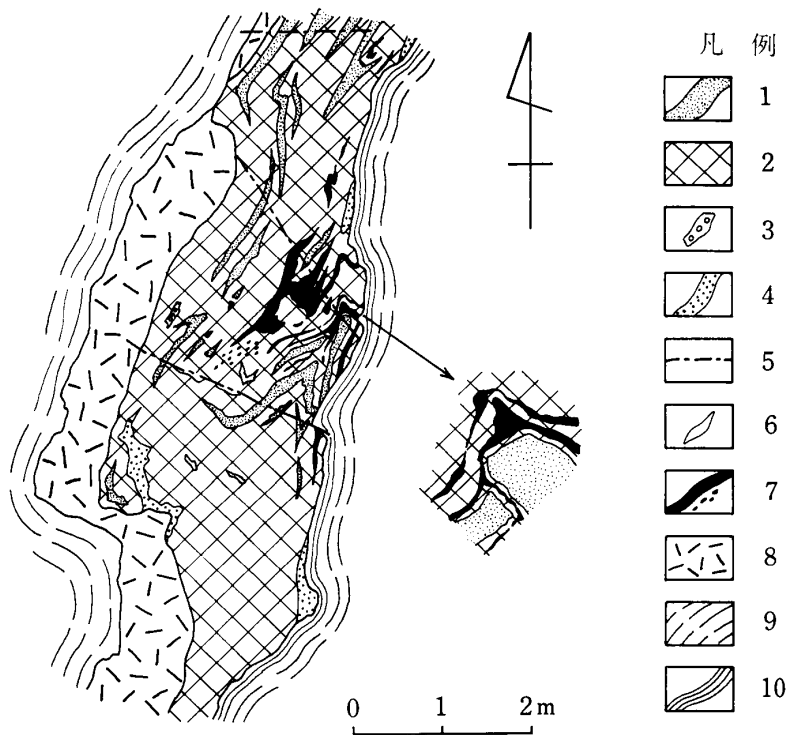
選鉱製錬研究所報告 第519号, 昭和43年度日本鉱山地質学会, 日本岩石鉱物鉱床学会連合学術講演会 (44. 2. 12) において一部を講演。

\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\* 新鉱業開発株式会社 野田玉川鉱業所

1) 南部松夫, 谷田勝俊, 北村 強, 古村民司: 選研彙, 24 (1968), 1.

行するのが普通である。鉍石は粗粒のロードナイトを主とし、これにテフロかんらん石と含マン



ガンカミントン閃石の薄層がはさまれており、これらの存在によって鉍床の微褶曲構造が明瞭によみとれる。すなわち、桐畑鉍床 +50m 坑の含マンガンカミントン閃石は、ケイ酸マンガン鉍の主要構成鉍物として、ロードナイト中に巾数 cm から 20 cm 内外の層状または不規則レンズ状をなして夾在している。含マンガンカミントン閃石を主とする鉍石はロードナイトおよび石英と密雑している。+50m 坑の切羽は現在危険な状態にあり、正確なスケッチをなすことが不可能であるので、類似の産状を示す +70m 坑でのスケッチを第1図に示す。

第1図 野田玉川鉍山桐畑鉍床 +70m 坑の切羽付近の坑内地質図

1. テフロかんらん石, 2. ロードナイト, 3. アラバンド鉍,
4. 磁硫鉄鉍, 5. 菱マンガン鉍細脈, 6. ペグマタイト (正長石, 含マンガン輝石, 含マンガン角閃石を主構成鉍物とする),
7. 含マンガンカミントン閃石, 8. 塊状チャート, 9. 縞状チャート, 10. 粘板岩。

### 3. 野田玉川鉍山産含マンガンカミントン閃石

#### 1) 物理的性質

実験に用いた含マンガンカミントン閃石は暗帯灰緑色、樹脂状光沢を呈し、ロードナイト質鉍

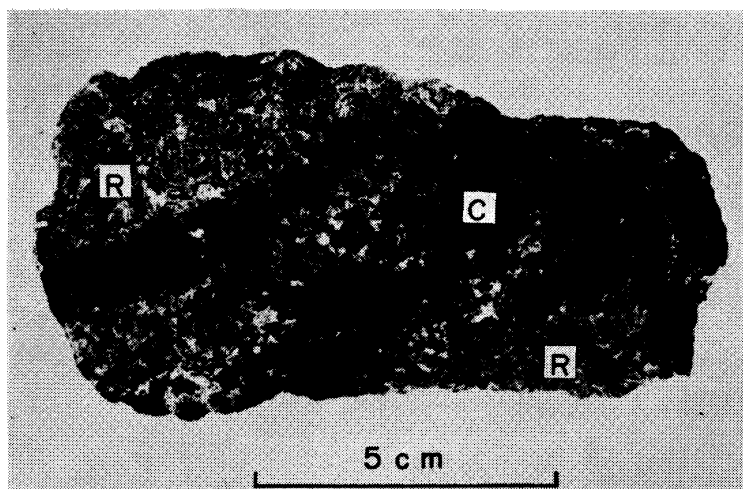


写真 1. 野田玉川鉍山桐畑鉍床 +50m 坑産の含マンガンカミントン閃石を主とする鉍石 (研究試料)  
C 含マンガンカミントン閃石 R ロードナイト

石中に巾 0.5~3cm のレンズ状集合体として産する (写真1)。本鉍は最大 1.0×0.5×0.3cm の c 軸方向に伸ばした長柱状結晶をなす。ロードナイトは鮮明なバラ色を示し、粗粒であって径 1cm あるいはそれ以上に達するものもまれでなく、花崗閃緑岩侵入による接触変成作用の影響と考えられる。

本鉍は顕微鏡下で淡黄色であって、極めて弱い多色性を示す。消光は一般に完全である

るが、一部に波動消光を示す部分もある。劈開の発達は良く、{110} に完全であり、{100} に

特徴的な双晶がみられる。本鉄は劈開方向に配列する  $MnO_2$  と思われる微細な灰黒色ないし黒色包有物を含み全般的に汚濁感を与えている。また、変質鉄物としてまれにエピソード様鉄物が認められ、これら以外の包有物としては石英の微粒が結晶内部の割目沿いにみられる、本鉄の濃集

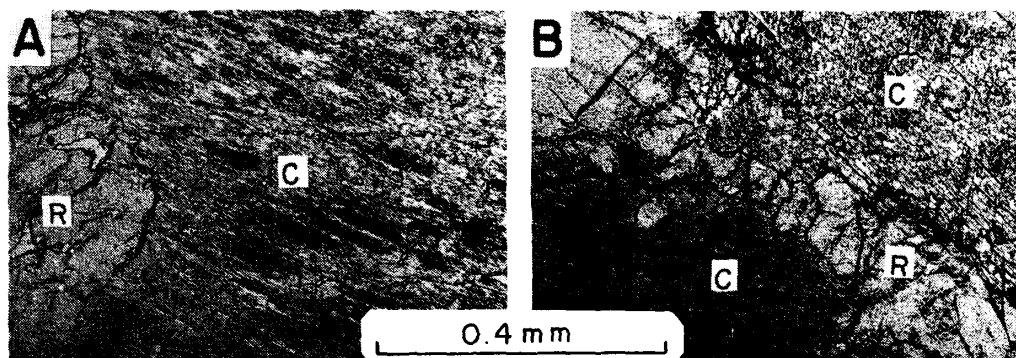


写真2 野田玉川鉄山産含マンガニ鉄カミントン閃石の透過顕微鏡写真 (平行ニコル)  
 C 含マンガニ鉄カミントン閃石  
 R ロードナイト

第1表 含マンガニ鉄カミントン閃石—含マンガニ鉄グルーネ閃石系鉄物の物理的性質

物理的性質	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
色	暗帯灰緑	密黄	ピンク ~ローズ	ストロー 黄	淡帯緑白	—	淡緑~ 淡緑灰	無色~ 帯緑灰	無色~ 帯緑灰	—	
多色性	X	無色	無色	無色	無色	明緑	—	淡黄	淡黄	—	
	Y	淡黄	—	帯黄	淡黄	(多色性) なし	(多色性) なし	(多色性) なし	(多色性) なし	—	
	Z	淡黄	ピンク	無色	淡黄	(多色性) なし	(多色性) なし	(多色性) なし	(多色性) なし	—	
屈折率	$\alpha$	1.638	1.629	1.620	1.629	1.628	1.638	1.648	1.662	1.658	1.673
	$\beta$	1.650	—	1.630	—	1.642	1.651	1.661	1.679	—	1.697
	$\gamma$	1.662	1.650	1.635	1.650	1.650	1.665	1.672	1.693	1.687	1.713
	$\gamma-\alpha$	0.024	0.021	0.015	0.021	0.022	0.027	0.024	0.031	0.029	0.040
光軸角 ( $2V\alpha$ )	88°	37°	74°	86°	74°	91°	88°	79°	—	74°	
消光角 ( $c\Delta Z$ )	22°	17°	16°	21°	22°	19°	19°	16°	≈0°	12.5°	
硬度 ( $H$ )	6.5	—	6.5	—	—	—	—	—	—	—	
比重 ( $G$ )	3.15	3.252	3.07	—	3.12	—	3.30	3.35	3.10	3.516	
分子比 (mol.%)	FeO	11.1	5.6	0.7	6.1	2.3	20.2	27.8	39.8	48.2	69.6
	MnO	31.4	10.2	15.9	16.9	35.5	24.4	27.1	28.9	32.4	20.8
	MgO	57.5	84.2	83.4	77.0	62.2	55.4	45.1	31.3	19.4	9.6

1. 岩手県野田玉川鉄山
2. Chikla, India (チロド閃石).
3. Talcville, New York, U.S.A. (チロド閃石).
4. Tirodi Mine, Central Provinces, India (チロド閃石).
5. Nsuta, Ghana.
6. Labrador City area, Labrador, Newfoundland, Canada.
7. 山口県久杉鉄山蔵目木坑 (ダンネモル閃石).
8. 山口県蓮華鉄山 (ダンネモル閃石).
9. 山口県蓮華鉄山 (ダンネモル閃石).
10. Dannemora, Sweden (ダンネモル閃石).

部の顕微鏡写真は写真2に示した。濃集部における共存鉄物は主としてロードナイトであり、このほか少量のテフロかんらん石、含マンガニ鉄雲母、ヤコブス鉄および石英を伴っている。

本鉱の物理的性質は第1表に示した。表には含マンガンカミントン閃石—含マンガングルーネ閃石系鉱物の代表的なものの既発表データを併記した<sup>2)~10)</sup>。なお、物理的性質は化学組成に応じて変わるので、それぞれの FeO : MnO : MgO 比 (mol. %) も付記した。

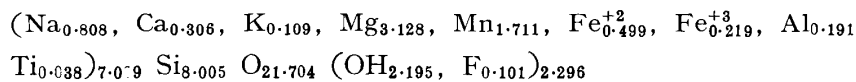
## 2) 化学組成

試料はロードナイト質鉱石中にレンズ状をなし、ロードナイトと密雑し、かつ包有物として石英を含むので、-100~+200 メッシュに破碎し、Frantz のアイソダイナミックセパレーターで反覆して選別した後、ヨウ化メチレンによる重液精選を行なった。さらに化学分析を実施する前に希塩酸で処理し、水洗後風乾した。精選試料は顕微鏡下でしらべた結果、不純物を伴う片刃粒子はみられなかった。しかし、後述のX線回折実験の結果、若干の石英の混入が認められたが、これは石英が結晶内に微細包有物として含まれているため、完全に除去することが出来なかったものであろう。

化学分析結果は第2表に示した。これより (O, OH, F) = 24.000 として化学式を導びくと、

第2表 野田玉川鉱山産含マンガンカミントン閃石の化学組成 (重量%)

成分	重量(%)	分子比	原子	原子比	(O,OH,F) = 24.000
SiO <sub>2</sub>	55.45	0.9228	Si	0.9228	8.005 } 8.005
TiO <sub>2</sub>	0.35	0.0044	Ti	0.0044	0.038
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.12	0.0110	Al	0.0220	0.191
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tr.		Fe <sup>+3</sup>	0.0252	0.219
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.01	0.0126	Fe <sup>+2</sup>	0.0575	0.499
FeO	4.13	0.0575	Mn	0.1972	1.711 } 7.009
MnO	13.99	0.1972	Mg	0.3606	3.128
MgO	14.54	0.3606	Ca	0.0353	0.306
CaO	1.98	0.0353	Na	0.0932	0.808
BaO	none		K	0.0126	0.109
Na <sub>2</sub> O	2.89	0.0466	OH	0.2530	2.195
K <sub>2</sub> O	0.59	0.0063	F	0.0116	0.101 } 24.000
H <sub>2</sub> O (+)	2.28	0.1265	O	2.5022	21.704
H <sub>2</sub> O (-)	0.34				
F	0.22	0.0116			
	99.89				
O=F <sub>2</sub>	0.09				
合計	99.80				



- 2) S. A. Bilgrami : Mineral. Mag., **30** (1955), 633.
- 3) C. G. Segeler : Am. Mineral., **46** (1961), 637.
- 4) S. Roy : *Syngenetic Manganese Formation of India*, (1966), 114, Jadavpur Univ.
- 5) H. W. Jaffe, W. O. J. Groeneveld Meijer, & D. H. Selchow : Am. Mineral, **46** (1961), 642.
- 6) C. Klein, Jr. : Am. Mineal., **49** (1964), 963.
- 7) 吉村豊文, 桃井 斉 : 九大理研報 (地質), **5** (1961), 99.
- 8) 吉村豊文, 白水晴雄 : 地質, **53** (1947), 59.
- 9) 吉村豊文 : 日本のマンガン鉱床, (1952), 110, マンガン研究会.
- 10) N. Sundius : Am. J. Sci., **21** (1931), 330.

が得られ、角閃石族の一般式  $X_{2-3} Y_5 Z_8 O_{22} (OH, F_2)^{11)}$  に良く一致する。本鉱は前述の物理的性質および後述の X線回折の結果をあわせ考えると、カミントン閃石—グルーネ閃石系に属するが、第2表に示されたように  $Na_2O$  2.89% が定量され、アルカリ角閃石分子の固溶が考えられる。なお、第3表には含マンガンカミントン閃石—含マンガングルーネ閃石系鉱物の代表的な既発表分析値を示した。(2)~(4),(6)~(10),(12),(13)

第3表 含マンガンカミントン閃石—含マンガングルーネ閃石系鉱物の  
化学分析値の数例(重量%)

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	53.26	53.25	58.78	54.40	55.27	55.6	51.16	51.34	50.74	47.06	45.97
TiO <sub>2</sub>	0.78	0.79		0.74	0.00		0.02		0.06		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.26	2.31	0.58	1.98	0.34	0.51	3.91	1.44	0.88	1.12	1.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.60	1.81	0.72	4.88	nil	0.35	1.86	2.29	1.80		
FeO	1.12	1.62		0.65	4.52	3.50	11.09	13.55	24.13	20.67	19.34
MnO	6.24	4.66	8.70	7.72	16.62	12.9	9.80	14.04	7.38	14.80	22.32
ZnO						6.95					
MgO	29.16	28.42	25.86	19.90	19.18	16.9	15.22	13.28	10.57	9.12	3.29
CaO	1.10	3.42	2.38	4.41	1.19	1.66	1.73	3.00	2.00	1.21	2.05
Na <sub>2</sub> O	1.39	1.25		3.41	0.26	0.75	0.17		0.22		
K <sub>2</sub> O	0.09	0.06		1.02	0.00	0.17	<0.01		0.08		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					0.09						
CO <sub>2</sub>							3.03				
H <sub>2</sub> O (+)	1.87	2.04	1.26	0.11	2.16	2.35	1.50	1.06	1.94	3.61	4.39
H <sub>2</sub> O (-)				0.95	0.30	0.18	0.26	0.15		0.25	0.66
F				0.02	0.40	n.d.			0.07		
O=F <sub>2</sub>	99.87	99.63	99.28	100.19	100.33	99.82	99.75	100.15	99.87	97.84	99.96
				0.01	0.17				0.03		
合計	99.87	99.63	99.28	100.18	100.16	99.82	99.75	100.15	99.84	97.84	99.96

1. Chikla, India (チロド閃石). 2)
2. Tirodi Mine, Central Provinces, India (チロド閃石). 2)
3. Talcville, New York, U. S. A. (チロド閃石). 3)
4. Tirodi Mine, Central Provinces, India (チロド閃石). 4)
5. Labrador City area, Labrador, Newfoundland, Canada. 6)
6. Frankline, New Jersey, U. S. A. 12)
7. 山口県福巻鉱山(ダンネモル閃石). 13)
8. 山口県久杉鉱山蔵目木坑(ダンネモル閃石). 7)
9. Dannemora, Sweden (ダンネモル閃石). 10)
10. 山口県蓮華鉱山(ダンネモル閃石). 8)
11. 山口県蓮華鉱山(ダンネモル閃石). 9)

### 3) X線回折

X線粉末回折はデフラクトメーターにより、つぎの実験条件で行なった。管球, Fe; フィルター, Mn; 電圧, 35kV; 電流, 10mA; 計数率計, 400count/sec; 時定数, 1; 走査速度, 1°/min;

11) ただし, X=Ca, Na, K, Mn; Y=Mg, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Al, Ti, Mn, Cr, Li, Zn; Z=Si, Al である。

12) C. Klein, Jr., & J. Ito: Am. Mineral., **53** (1968), 1264.

13) 地質調査所: 地質調査所化学分析成果表 III, 地調報告 第202号, (1963), 87.

チャート速度, 1cm/min; スリット, 1°, 1°, 0.4mm.

X線粉末回折線は第4表に示した. 本鉱のように固溶体をなす鉱物では, X線回折線の位置が

第4表 野田玉川鉱山産含マンガンカミントン閃石  
のX線粉末回折線

<i>hkl</i>	<i>d</i> obs. (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<i>Q</i> obs.	<i>Q</i> calc.	<i>d</i> calc. (Å)
110	8.409	100	.0141	.0144	8.343
130	5.091	6	.0386	.0388	5.080
040	4.529	11	.0488	.0488	4.529
*	4.255	9			
220	4.174	27	.0574	.0575	4.171
13 $\bar{1}$	3.866	7	.0669	.0672	3.855
131	3.431	7	.0850	.0853	3.425
*	3.343	21			
240	3.264	24	.0939	.0941	3.260
310	3.091	87	.1047	.1049	3.087
221	2.979	7	.1127	.1130	2.975
330	2.782	35	.1292	.1293	2.781
151	2.732	13	.1340	.1340	2.732
061	2.609	6	.1469	.1472	2.606
20 $\bar{2}$	2.517	9	.1579	.1594	2.505
350	2.370	5	.1781	.1781	2.370
35 $\bar{1}$	2.303	6	.1886	.1886	2.303
171	2.196	5	.2073	.2072	2.197
261	2.178	9	.2109	.2105	2.180
351	2.032	5	.2422	.2426	2.031
510	1.870	9	.2861	.2861	1.870
0.10.0	1.810	5	.3054	.3048	1.811
530	1.790	5	.3120	.3104	1.795
461	1.657	9	.3643	.3643	1.657
600	1.566	6	.4080	.4075	1.567
0.12.0	} 1.507	6	.4402	{ .4389	1.509
551			.4416		1.505
66 $\bar{1}$	1.413	9	.5009	.5009	1.413

\* 石英の回折線

化学組成に応じて移動するので個々の回折線が完全に一致するとは限らないが, Nsuta, Ghana 産の含マンガンカミントン閃石<sup>5)</sup>のそれと近似している. 第4表の結果より算出した格子定数は

$$a_0 = 9.63 \text{ \AA}, b_0 = 18.11 \text{ \AA}, c_0 = 5.29 \text{ \AA},$$

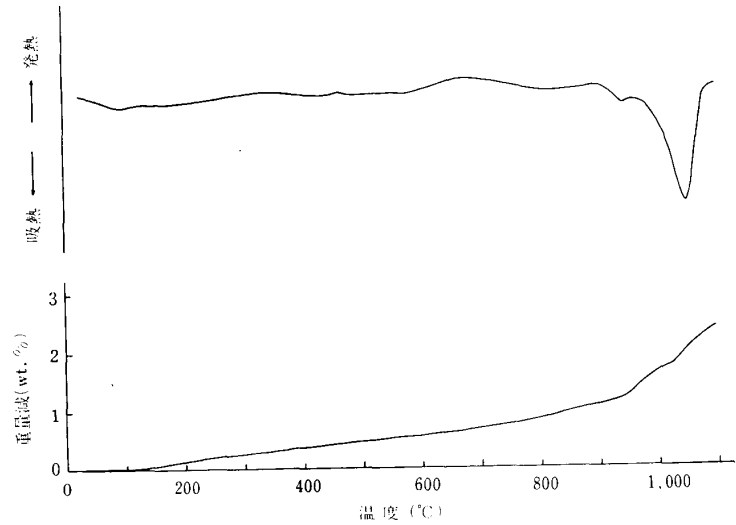
$$\beta = 102.5^\circ, \text{ 単位格子容積 (V) } = 900.6 \text{ \AA}^3$$

であって, これを用いて各回折線の指数配当を合理的に行ないうる. また *Q* 値および面間距離の計算値も, 第4表にみられるように, 観測値と良好な一致を示す. しかし, 実験試料には石英に相当する回折線 (4.255 および 3.343 Å) が認められた.

#### 4) 示差熱分析および加熱重量変化

示差熱分析曲線および加熱重量変化曲線は第2図に示した. 実験温度は室温から 1,100°C までとし, 空気雰囲気下で昇温率は 10°C/min である.

本鉱の示差熱分析曲線は 100°C における極く弱い吸熱, 600°C にはじまり 680°C に頂点を有して 800°C に終る緩慢な発熱, 945°C における小さな吸熱, 1,050°C に中心を有する大きな吸熱ピークを有する。カミントン閃石—グルーネ閃石系鉱物の示差熱分析は, グルーネ閃石について Vermass<sup>14)</sup> の実験があり, 582~830°C の間に  $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$  の酸化によると考えられる強い発熱ピークがあると報告されている。本鉱にみられる 600~800°C の丘陵状発熱反応は同様  $\text{Fe}^{+2}$  の酸化によるものであろう。また, 1,050°C の顕著な吸熱ピークは含ホウ素含マンガンエッケルマン閃石<sup>1)</sup> と同じく  $\text{H}_2\text{O}$  の完全放出と, 角閃石構造の崩壊を反映するものである。



第2図 野田玉川鉱山産含マンガンカミントン閃石の示差熱分析曲線および加熱減量曲線

加熱重量変化曲線は含ホウ素含マンガンエッケルマン閃石<sup>1)</sup> とはやや異なり, 100°C より減量のはじまる。しかし, 重量減は 100~925°C の約 1.1%, 925~1,020°C の約 0.6%, 1,020°C 以上の約 0.7% の3段階にわたって行なわれ, この点では共通性が認められる。1,100°C における全減量は 2.4% である。

#### 5) 加熱による相変化

角閃石族鉱物の加熱による相変化の研究はまだ資料に乏しいので, 830, 970 および 1,100°C 加熱試料の X線回折実験を行なった。X線回折および加熱の条件は先述の各実験の際の条件と同じである。結果を第5表に示す。

第5表にみられるように, 示差熱分析曲線の丘陵状発熱反応後の 830°C 加熱産物は角閃石構造の崩壊を示さず, 未加熱試料の X線粉末回折線とくらべた場合, 面間距離の減少すなわち  $2\theta$  値の高角度側への移動が観察され, 結晶格子の収縮が予想される。945°C の小吸熱ピーク直後の 970°C 加熱産物も面間距離にわずかな減少を示すのみで角閃石構造を充分維持しているが, 単斜輝石に相当する 2, 3 の回折線が出現している。1,050°C の顕著な吸熱反応は  $\text{H}_2\text{O}$  の完全な放出と角閃石構造の崩壊を反映するものであって, 1,100°C の加熱産物では混入していた石英の回折線と, 単斜輝石およびヤコブス鉱に相当する回折線がみられ, 角閃石の回折線は完全に消失している。

## 4. 考 察

本文で記述した含マンガン角閃石は物理的性質, 化学組成および X線回折の結果から総合的に判断して, 単斜マグネシウム—鉄角閃石であるカミントン閃石—グルーネ閃石系に属すると考えられる。この系の角閃石は, 一般に Ca と Na に乏しいのが特徴となっている。しかし, 本鉱は第2表に示されたように  $\text{Na}_2\text{O}$  2.89% を含み, 化学式は

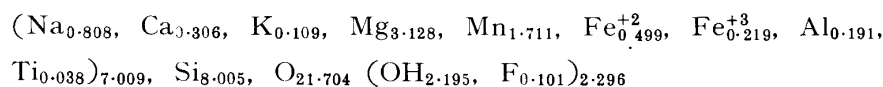
14) F. H. S. Vermass : Trans. Geol. Soc. S. Africa. 55 (1952), 1.



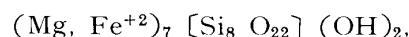
第5表 野田玉川鉍山産含マンガンカミントン閃石の  
加熱試料のX線粉末回折線

室 温		830°C		970°C		1,100°C		鉍 物*
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	
8.41	85	8.35	84	8.33	60			C
5.09	4	5.04	5	5.03	4			C
4.53	7	4.49	8	4.49	7			C
4.26	6	4.27	5	4.26	5	4.23	3	Q
4.17	18	4.15	4					C
3.87	5	3.85	3	3.84	4			C
3.43	5	3.41	5	3.40	5			C
3.34	16	3.35	15	3.35	13	3.35	7	Q
						3.32	8	P
3.26	17	3.24	18	3.24	16			C
				3.19	4	3.20	27	P
3.09	61	3.07	50	3.07	40			C
				3.02	7	3.01	15	J
2.979	5	2.958	4	2.949	4			C
				2.900	7	2.907	31	P
2.782	25	2.761	12	2.758	10			C
2.732	10	2.715	9	2.707	8			C
2.609	4	2.590	5	2.590	4			C
				2.560	4	2.563	10	P J
2.517	6	2.508	6	2.503	4			C
						2.489	7	P
				2.452	3	4.455	7	J
2.370	3							C
2.303	4	2.286	5					C
						2.228	4	P
2.196	3							C
2.178	6	2.162	6	2.160	5			C
						2.137	9	P J
						2.039	4	P
2.032	3							C
1.870	6	1.854	4	1.855	4			C
1.810	3							C
1.790	3	1.779	4					C
						1.745	4	J
1.657	6	1.641	4	1.641	4			C
						1.623		P J
1.567	4	1.555	4					C
1.507	4							C
						1.479	4	P
1.413	6	1.402	5	1.404	4			C
						1.387	5	P

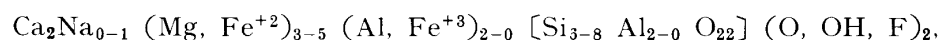
\* C: 含マンガンカミントン閃石. P: 単斜輝石. J: ヤコブス鉍. Q: 石英.



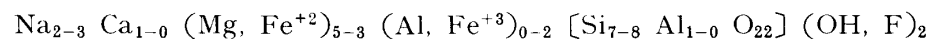
となつて、既述のように角閃石族の一般式に良く一致し、かつ  $X+Y=7$  であることから、アルカリイオンは空隙に入らず、すべてX位置を占めると考えられ、したがってX位置の約60%がNa, Ca, Kで占有されている状態にある。Deer・Howie・Zussman<sup>15)</sup>によると、カミントン閃石—グルーネ閃石系の化学式は



カルシューム角閃石は



アルカリ角閃石は



である。これら3種の化学式と本鉱の化学式とを比較した場合、後2者に属するとみなすには、それぞれCaあるいはNa+Kの値が低すぎることが指摘されよう。すなわち、化学組成の面からみると、本鉱はカミントン閃石—グルーネ閃石系に近く、若干のアルカリ角閃石分子の固溶と(Mg, Fe<sup>+2</sup>)の一部がMnで置換された角閃石である。

カミントン閃石—グルーネ閃石系の角閃石を、カルシューム角閃石系やアルカリ角閃石系から識別するのに、面間距離  $d_{310}$  および  $d_{66\bar{1}}$  を測するのが有効であるとの報告<sup>5)</sup>がある。さらに単斜角閃石の格子定数と化学組成との関係は、Colville・Ernst・Gilbert<sup>16)</sup>の合成研究により、かなり明らかになって来ている。第5表に本鉱、カミントン閃石—グルーネ閃石系、カルシューム角閃石系およびアルカリ角閃石系の  $a_0$  (Å),  $\beta$  (°),  $a_0 \sin \beta$  (Å),  $d_{310}$  (Å) および  $d_{66\bar{1}}$  (Å) の値を示した<sup>1), 5), 6), 16)~22)</sup>。

第5表にみられるように、一般に構造のM位置における陽イオンの平均サイズが小さいカミントン閃石—グルーネ閃石系と、CaあるいはNaを著量に含み、陽イオンの平均サイズが大となっているカルシューム角閃石系およびアルカリ角閃石系との間には、 $a_0$ ,  $\beta$ ,  $a_0 \sin \beta$ ,  $d_{66\bar{1}}$  の値に相当明瞭な差異がみられる。本鉱の場合、これらの数値はカミントン閃石—グルーネ閃石系に近似する。しかし、 $a_0$  および  $a_0 \sin \beta$  の値がやや大であり、 $d_{66\bar{1}}$  の値も多少高くなっているのは、本鉱中にNaやKのような大サイズのイオンが含まれていること、(Mg, Fe<sup>+</sup>)を置換して、これよりイオン半径の大きいMnが入っていることに原因があると思われる。本鉱は前述の化学式の面からの検討およびここで述べた格子定数からの検討をあわせ考えると、カミントン閃石—グルーネ閃石系に属する角閃石であることには異論がないと思われる。

カミントン閃石—グルーネ閃石系とアルカリ角閃石系の間には完全固溶系列がなく、広範囲にわたる不混和域が存在することはBoyd<sup>23)</sup>により指摘されている。しかし、第3表にも示したよ

15) W. A. Deer, R. A. Howie, & J. Zussman: *Rock-Forming Minerals*, II, (1963), 209, Longmans.

16) P. Colville, W. G. Ernst, & M. C. Gilbert: *Am. Mineral.*, 51 (1966), 1727.

17) K. Viswanathan, & S. Ghose: *Am. Mineral.*, 50 (1965), 1106.

18) J. E. Comeforo, & J. A. Kohn: *Am. Mineral.*, 39 (1954), 537.

19) J. A. Kohn, & J. E. Comeforo: *Am. Mineral.*, 40 (1955), 410.

20) W. G. Ernst: *J. Geol.*, 70 (1962), 689.

21) W. G. Ernst: *Am. Mineral.*, 48 (1963), 241.

22) W. G. Ernst: *Amphiboles*, (1968), 14, Springer-Verlag.

23) F. R. Boyd: *Researches in Geochemistry*, I, edited by P. H. Abelson, (1959), 377, John Wiley & Sons.

うに相当量のアルカリを含む含マンガンカミントン閃石 (いわゆるチロド閃石) は Tirodi Mine,

第6表 単斜角閃石における  $a$ ,  $\beta$ ,  $a_0 \sin \beta$ ,  $d_{310}$  および  $d_{66\bar{1}}$  の変化  
(空間群  $C/2m$ )

鉱物	$a_0$ (Å)	$\beta$ (°)	$a_0 \sin \beta$ (Å)	$d_{310}$ (Å)	$d_{66\bar{1}}$ (Å)
1. 研究試料	9.63	102.5	9.40	3.09	1.413
2. 含マンガンカミントン閃石 <sup>5)</sup>	9.53	102.3	9.31	3.06	1.405
3. 含マンガンカミントン閃石 <sup>6)</sup>	9.58	102.6	9.35	3.07	1.406
4. カミントン閃石 <sup>17)</sup>	9.52	102.1	9.30	3.06	
5. グルーネ閃石 <sup>6)</sup>	9.56	101.9	9.36	3.07	1.407
6. 合成フッ素透閃石 <sup>18)</sup>	9.78	104.5	9.47	3.11	1.430
7. 合成パーガス閃石 <sup>16)</sup>	9.91	105.3	9.51		
8. 合成ハスチングス閃石 <sup>16)</sup>	9.98	105.2	9.58		
9. 合成フッ素エデン閃石 <sup>19)</sup>	9.85	104.8	9.52	3.12	1.432
10. 合成リーベック閃石 <sup>20)</sup>	9.73	103.3	9.47	3.11	
11. 合成藍閃石 <sup>21)</sup>	9.64	103.6	9.37	3.07	
12. 合成フッ素リヒター閃石 <sup>19)</sup>	9.82	104.3	9.52	3.13	1.438
13. 合成エッケルマン閃石 <sup>22)</sup>	9.76	104.3	9.59		
14. 含ホウ素含マンガン エッケルマン閃石 <sup>1)</sup>	9.88	104.0	9.58	3.15	1.441

2~5: カミントン閃石—グルーネ閃石類

6~9: カルシューム角閃石類

10~14: アルカリ角閃石類

India ( $\text{Na}_2\text{O}$  3.41%<sup>4)</sup> および 1.25%<sup>2)</sup>) および Chikla, India ( $\text{Na}_2\text{O}$  1.39%<sup>2)</sup>) から産出する。現在のところ資料に乏しく明言しえないが、これらはいずれも  $\text{MgO}$  に富む種類のものであり、藍閃石 (glaucophanes),  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2 [\text{Si}_8\text{O}_{22}] (\text{OH}, \text{F})_2$ , との間に、ある程度の固溶関係があるものと考えられ、その固溶範囲は今後検討を要する問題である。

以上、本鉱物はカミントン閃石—グルーネ閃石系に属する含マンガン角閃石であることを明らかにした。カミントン閃石—グルーネ閃石系に属する角閃石には、本鉱物や第3表に引用した数例にみられるように、相当量の  $\text{MnO}$  を含むものがあり、一般にダンネモル閃石 (dannemorite) と呼ばれている<sup>7)~10), 24)</sup>。また、 $\text{MnO}$  を含み  $\text{MgO}$  を主成分とするものについて、チロド閃石 (tirodite)<sup>25)</sup> なる名称が与えられている。このように、カミントン閃石—グルーネ閃石系の鉱物は  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  および  $\text{Mn}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  の三端成分であらわされる三成分系と考えることが出来る。最近、晶溶系をなす鉱物では端成分種にのみ命名し、両端成分種の間のもので、天然にみ出されていない端成分種には鉱物名を与えないとの見解から、ダンネモル閃石およびチロド閃石を独立種とは認めず、それぞれ含マンガングルーネ閃石、含マンガンカミントン閃石と呼ぶべきであると提案されているが<sup>5), 6)</sup>、これと異なった見解もある。たとえば吉村豊文は<sup>26)</sup>カミントン閃石を  $(\text{Fe}, \text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、(ただし  $\text{Fe}:\text{Mn}=1:1$ , 以下同様) を主成分とする角閃石とし、ダンネモル閃石は  $(\text{Mn}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、チロド閃石は  $(\text{Mn}, \text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  を主成分とする角閃石と定義して、この中間のものを含マンガンカミントン閃石とすべきであると主張している。また、Deer・Howie・Zussman<sup>15)</sup> はカミントン閃

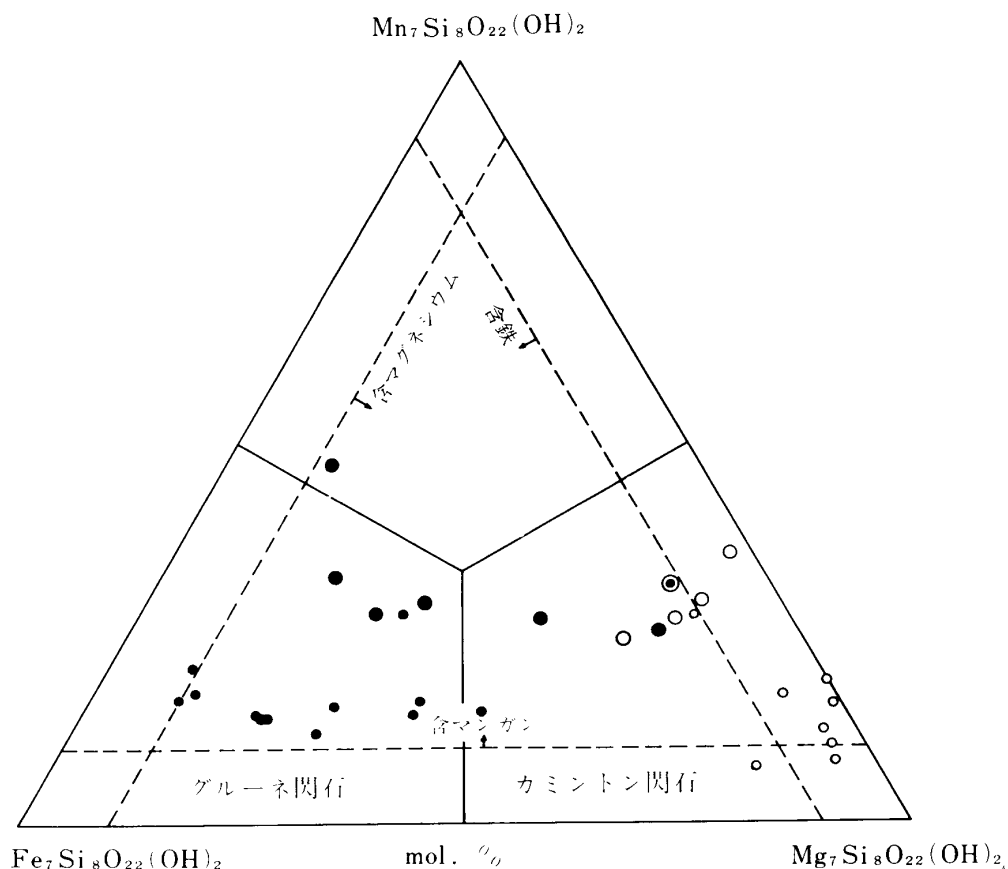
24) E. S. Dana: *The System of Mineralogy*, 6 th ed., (1914), 382, John Wiley & Sons.

25) J. A. Dunn, & P. C. Roy: *Res. Geol. Surv. India*, 73 (1938), 295.

26) 吉村豊文: 日本のマンガン鉱床補遺, 前編, (1967), 273, 吉村豊文教授記念事業会.

石を 30~70mol. %  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  を含む鉱物に限り, 70mol. % 以上含むものをグルーネ閃石と呼ぶことを提案し, 含マンガン種をダンネモル閃石と呼ぶことに必ずしも反対していない. しかし, 筆者らは人為的にすぎるものや, あいまいなものは, いたずらに混乱を招くので賛成し得ない.

第3図に Klein<sup>6)</sup> による分類を示す  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 - \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 - \text{Mn}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$



第3図  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 - \text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 - \text{Mn}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  系の Klein の分類と含マンガンカミントン閃石—含マンガングルーネ閃石の化学組成

- 野田玉川鉱山産の研究試料
- 含マンガンカミントン閃石として記載されているもの
- いわゆるチロド閃石
- 本邦産のいわゆるダンネモル閃石
- 諸外国産のいわゆるダンネモル閃石

系三角図と, 本鉱および含マンガン種の既発表分析値を示した. 図にみられるように, 従来ダンネモル閃石と呼ばれていたものの多くは含マンガングルーネ閃石の領域に入り, 一部は含マンガンカミントン閃石の領域に分布している. また, いわゆるチロド閃石の分析値は  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 - \text{Mn}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  縁に沿って分布する. これよりみて, 本鉱はチロド閃石とも云えるし, またダンネモル閃石とも云えないこともないが, 先述のように Klein<sup>6)</sup> の分類に従い含マンガンカミントン閃石とするのがより合理的と考えられる.

前報<sup>1)</sup> で, アルカリ角閃石系に属する含ホウ素含マンガンエッケルマン閃石を加熱すると, 単位格子の軸長は  $a_0$  1.2%,  $b_0$  0.9%,  $c_0$  0.9% の収縮, 単位格子容積に 3.1% の縮小が認められることを明らかにした. 本鉱においても, 第5表に示されたように 830°C および 970°C 加熱

産物は面間距離に明瞭な減小を示している。したがって、970°C 加熱産物について、X線回折の

第7表 野田玉川鉱山産含マンガンカミントン石の加熱による格子定数の変化

格子定数	室温	970°C	収縮率
$a_0$ (Å)	9.63	9.57	0.6%
$b_0$ (Å)	18.11	17.93	1.0%
$c_0$ (Å)	5.29	5.26	0.6%
$\beta$ (°)	102.5	102.6	
$V$ (Å <sup>3</sup> )	900.6	858.9	4.6%
$a \sin \beta$ (Å)	9.40	9.34	0.6%

精密実験を行ない、第7表に示したような格子定数を得た。その結果、軸間角  $\beta$  は僅かな変化を示したにすぎなかったが、単位格子の軸長は  $a_0$  0.6%、 $b_0$  1.0%、 $c_0$  0.6% の収縮、単位格子容積に 4.6% の減小がみられた。本鉱の単位格子軸長の収縮はエッケルマン閃石の場合とやや異なり、 $b_0$  が最も著しい。Colville・Ernst・Gilbert<sup>16)</sup> によると角閃石の格子定数  $b$  は構造上の  $M_4$  と  $M_2$  位置における陽イオンのサイズに関係があると

されている。したがって、本鉱のように加熱によりとくに  $b_0$  の収縮が著しい原因の一つとして本鉱では化学式の X 位置、すなわち構造上の  $M_4$  位置にかなりの量の  $Mn^{+2}$  が入っている<sup>27)</sup> ことが考えられることから、 $Mn^{+2}$  の  $Mn^{+4}$  への酸化、すなわちイオン半径の減小がこのような結果をもたらしたものと考えられる。また、 $Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+4}$  や  $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$  の酸化によるイオン半径の縮小は、M 位置における陽イオンの平均サイズと関係のある  $a_0 \sin \beta$  の値の、加熱産物における減小をひきおこしている。

前報<sup>1)</sup> の含ホウ素含マンガンエッケルマン閃石は、加熱により 600°C から減量が始まったが、本鉱はやや様相を異にし、すでに 100°C から減量を開始する(第2図)。このように低温から減量が始まる原因について、現在のところ合理的な解釈はみ出しえない。本鉱の重量減は 100~925°C の約 1.1%、925~1,020°C の約 0.6%、1,020~1,100°C の約 0.7% と3段階にわたって行なわれ、全重量減は約 2.4% である。この値は化学分析で定量された全  $H_2O$  2.62% に近似し、 $MnO$  および  $FeO$  の酸化を考慮にいれても、ほぼ  $H_2O$  の放出状態を表現するものと考えられる。すなわち、830°C 加熱産物は  $H_2O$  の約 35%、970°C 加熱産物は約 60% が放出されたことになり、前報<sup>1)</sup> のエッケルマン閃石の場合と類似の結果がえられた。このことはカミントン閃石—グルーネ閃石系でも、加熱による結晶格子の永久収縮の原因の一つとして、 $H_2O$  の約半量の放出が挙げられることを示すものである。

本鉱の 1,100°C 加熱産物の X 線粉末回折線(第5表)は、不純分として混入していた石英を除くと、単斜輝石およびヤコブス鉱に相当するが、各回折線の反射強度や焼成物の状態からみて、ガラスの生成が考えられる。ここで単斜輝石およびヤコブス鉱の生成が完全に行なわれたとして化学分析値より推算すると、分解生成物は 59% の単斜輝石、13% のヤコブス鉱および 28% のガラスから成る固相と、気相としての  $H_2O$  である。なお、 $Mn^{+2}$  や  $Fe^{+2}$  の酸化の状態などを考えれば、実際には結晶相は計算値より少なく、ガラスの量が多いものと思われる。本鉱のように著量の  $MgO$  を含む鉱物において、斜方輝石が出現せず単斜輝石を生じたのは  $MnO$  の含有量が高いこと、 $Na_2O$  を含むことによるものであろう。

野田玉川鉱山の層状マンガン鉱床には、本文で記述した含マンガンカミントン閃石のほかに、ダンネモル閃石の産出が報告<sup>28)</sup> されているが詳細は不明であり、吉村豊文<sup>29)</sup> により記載されたり一ベックリヒター閃石も今後再検討する必要があると思われる。このほか、本鉱と類似の産状を

27) S. Ghose : Mineral. Mag., 35 (1965), 46.

28) T. Watanabe : Mineral. J., 2 (1959), 408.

29) 吉村豊文 : 日本のマンガン鉱床, (1952), 110, マンガン研究会.

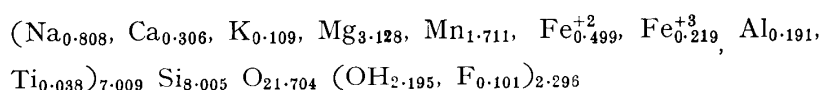
なして草緑色や緑色など色調を異にする角閃石があり、引続き研究を続行中である。

## 5. 総括

含マンガニカミントン閃石は野田玉川鉱山桐畑鉱床 +50m 坑より産出した。+50m 坑において、本鉱はケイ酸マンガニ鉱の主要構成鉱物として、巾 1m 内外より数 m の間に膨縮するロードナイト質層状鉱床中に、巾数 cm から 20cm 内外の層状または不規則レンズ状をなして夾在する。本鉱を主とする鉱石はロードナイトおよび石英と密雑し、少量のテフロかんらん石、含マンガニ雲母およびヤコブス鉱を伴っている。

本鉱は暗帯灰緑色、樹脂状光沢を呈し、c 軸方向に伸びた長柱状結晶をなし、物理的性質はカミントン閃石に類似する。

化学分析の結果、MnO 13.99% が定量され、(O, OH, F)=24.000 として化学式を算出すると



となり、Na+K の値がやや高い特徴を有するが、 $X+Y=7$  であって、カミントン閃石—グルーネ閃石系の化学式を満足する。

本鉱の格子定数は  $a_0$  9.63 Å,  $b_0$  18.11 Å,  $c_0$  5.29 Å,  $\beta=102.5^\circ$ , 単位格子容積 ( $V$ )=900.6 Å<sup>3</sup> であり、これを用いて各回折線の指数配当を合理的に行ないうる。また、 $\beta$ ,  $a \sin \beta$  (9.40 Å) および面間距離  $d_{661}$  (1.413 Å) の値はカミントン閃石—グルーネ閃石系に近似し、カルシューム角閃石系およびアルカリ角閃石系とは明らかに異なる。すなわち、本鉱は多少のアルカリ角閃石分子を固溶した含マンガニカミントン閃石であるが、過去に提案されているダンネモル閃石およびチロド閃石のいずれにも該当する。

示差熱分析曲線は 100°C における極めて弱い吸熱、600°C にはじまり 680°C に頂点を有し 800°C に終る緩慢な発熱、945°C の小さな吸熱および 1,050°C の顕著な吸熱ピークを有する。加熱重量変化曲線は 100~925°C の約 1.1%, 925~1,020°C の約 0.6%, 1,020~1,100°C の約 0.7% の3段階の減量を示し、主として H<sub>2</sub>O の放出による減量とみなされる。970°C 加熱産物は H<sub>2</sub>O の約 60% が放出された状態にあり、少量の単斜輝石の出現はあるが、角閃石構造は完全に保持され、 $a_0$  0.6%,  $b_0$  1.0%,  $c_0$  0.6% の単位格子軸長の収縮、4.6% の単位格子容積の縮小が認められた。また、1,050°C の顕著な吸熱反応による H<sub>2</sub>O の完全放出と、それに伴う角閃石構造の崩壊の生成物は、単斜輝石、ヤコブス鉱およびガラスである。

本研究を行なうにあたり、貴重な試料の採取に御高配を賜った新鉱業開発株式会社野田玉川鉱業所 大橋省三所長、仁尾正文鉱務課長および関係者各位に深謝の意を表す。