

## <報文>東北地方産ケイ酸マンガン鉱の鉱物学的研究 (第27報) : 岩手県花輪鉱山産アレガニー石について

著者	南部 松夫, 谷田 勝俊, 北村 強
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	36
号	1
ページ	43-54
発行年	1980-09-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32788">http://hdl.handle.net/10097/32788</a>

# 東北地方産ケイ酸マンガン鉱の鉱物学的研究 (第27報)

## 岩手県花輪鉱山産アレガニー石について

南部 松夫\* 谷田 勝俊\* 北村 強\*

Mineralogical Study of Manganese Silicate Ores in Northeastern Japan. (XXVII)  
Alleghanyite from Hanawa Mine, Iwate Prefecture. By Matsuo NAMBU, Katsutoshi  
TANIDA and Tsuyoshi KITAMURA.

Alleghanyite occurs as aggregates of fine grained prismatic to anhedral crystals in the bedded manganese ore deposits of the Hanawa mine, in the highly metamorphosed Permian quartzite by the intrusion of the Miyako granitic mass. The mineral is associated closely with rhodochrosite.

The mineral is brownish gray with vitreous luster. The specific gravity is 3.87 (measured); 3.91 (calculated). In thin section, it is colorless and biaxial negative with  $\alpha=1.760$ ,  $\beta=1.780$ ,  $\gamma=1.790$ ,  $2V\alpha=80^\circ$ . Most of the crystals show lamellae twinning on (001) and the angle of extinction ((001)  $\wedge$  X) is  $24^\circ$ . The mineral is monoclinic, space group  $P 2_1/b$  with  $a_0=4.86$ ,  $b_0=10.75$ ,  $c_0=8.27$  A,  $\alpha=108.73^\circ$  and  $Z=2$ . Chemical analysis leads to an empirical formula  $(\text{Mn}_{4.64} \text{Ca}_{0.12} \text{Mg}_{0.11} \text{Fe}_{0.06} \text{Al}_{0.07})_{5.00} \text{Si}_{1.99} \text{O}_{8.09} (\text{OH})_{1.86} \text{F}_{0.05}$ , showing the mineral to be very close to theoretical  $\text{Mn}_5 \text{Si}_2 \text{O}_8 (\text{OH}, \text{F})_2$ .

(Received June 11, 1980)

### 1. 緒 言

アレガニー石 (alleghanyite,  $2 \text{Mn}_2 \text{SiO}_4 \cdot \text{Mn} (\text{OH}, \text{F})_2$ ) はヒューム石族のコンドロ石 (chondrodite,  $2 \text{Mg}_2 \text{SiO}_4 \cdot \text{Mg} (\text{OH}, \text{F})_2$ ) の Mn 置換体であって、しばしば菱マンガン鉱と密雑し、紅褐色ないし紫紅色の細粒緻密な高品位の鉱石を作っている。本邦では吉村<sup>1)</sup>により栃木県加蘇鉱山から報告されて以来、各地のマンガン鉱山から発見されている。しかし、アレガニー石は単独で濃集して産することが極めて希であることから、化学分析値は Bald Knob, North Carolina<sup>2)</sup> および Benallt mine, Wales<sup>3)</sup> 産のアレガニー石について行なわれた2例のみが知られているだけであって、本邦産のものは顕微鏡下の性質あるいはX線回折などの断片的なデータにより同定されているにすぎず、化学分析を含んだ総合的記載は報告されていない。

今回、表記鉱山から産出したアレガニー石と菱マンガン鉱を主とする高品位の縞状鉱石から、アレガニー石の分離濃集を試み、化学分析はじめ各種の検討を行なった。実験試料は菱マンガン鉱を約38%含み、必ずしも満足しうるものではなかったが、本邦産アレガニー石の記載が甚だ不充分であることを考え、結果の概要を記述する。なお、東北地方からは、わずかに野田玉川鉱山のみから産出が報告されているが、鉱物学的性質の記述は全く行なわれていない。

選鉱製錬研究所報告 第809号。日本岩石鉱物鉱床学会昭和54年度総会で発表。

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 吉村豊文：地質, **45** (1938), 91.

2) A. F. Rogers: Am. Mineral., **20** (1935), 25.

3) W. C. Smith, F. A. Bannister & M. H. Hey: Mineral. Mag., **27** (1944), 33.

## 2. 産地および産状

花輪鉱山(岩手花輪鉱山, 豊花鉱山)は岩手県宮古市花輪町長沢にあり(Fig.1), Yoshinaga<sup>4)</sup>による新鉱物園石(sonolite)の発見で知られている。

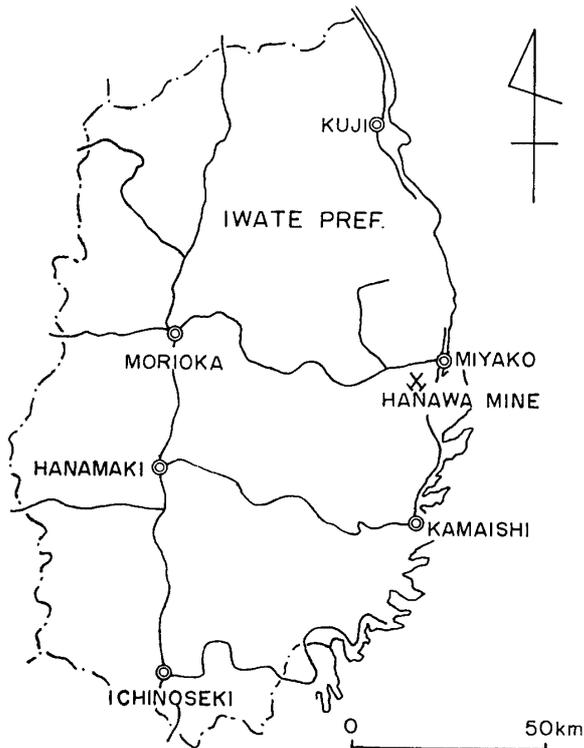


Fig.1 Map showing the location of the Hanawa mine.

鉱床付近の地質は二疊系に属する堆積岩と, これに侵入する宮古型花崗閃緑岩よりなる。堆積岩はケイ岩を主とし, 粘板岩と小規模の石灰岩, 砂岩および輝緑凝灰岩を夾んでいる。地層の一般走向は N 10~30° W, 25~45° W に傾斜するが, 比較的緩傾斜を示す部分が多い。花崗閃緑岩による接触変成は顕著であって, 堆積岩はホルンフェルス化し, 泥質岩起源の岩石中には堇青石, パイラルスパイト, 黒雲母および白雲母が生成し, ケイ質岩にはカミントン閃石, 単斜輝石を生じ, ほぼ角閃岩相に相当する。

鉱床はケイ岩中に胚胎する層状変成マンガン鉱床であって, 一般走向は N 10-20° W, 20-40° W に傾斜するが, 南北に近い褶曲軸でゆるく波状に褶曲し, 全体として水平的である。鉱床の鍾巾は平均 1m であるが, 肥大部は 2.5 m 程度になる。鉱床の上, 下盤には通常緻密塊状のケイ岩が発達する (Fig. 2)。

鉱石はバラ輝石とテフロかんらん石を主とし, 菱マンガン鉱, パイロクスマンガン石, マンバンざくろ石, ヤコブス鉱, アレガニー石, 園石などを混えるケイ酸鉱であるが, 露頭付近からクリプトメレーン鉱およびエンスト鉱を主とする二酸化鉱を産した。

アレガニー石は Fig. 2 の S 点から, 菱マンガン鉱と密接に共生して高品位鉱を形成して産出した。

## 3. 物理的性質

本鉱山から, Yoshinaga<sup>4)</sup>により発見された園石はアレガニー石同様ヒューム石族の鉱物であって, 斜ヒューム石の Mn 置換体である。この両者の識別は X 線回折法によるのが最も確実とされている<sup>4)</sup>ので, X 線回折で園石を含まないと判定された試料について実験を行なった。アレガニー石は帯褐灰色ないし灰色を呈し, 0.05 mm 前後の微晶の緻密な集合体をなして産し, アレガニー石に富む部分と菱マンガン鉱に富む部分とが層状をなして, 縞状鉱を形成している。鏡下で無色であり, 菱マンガン鉱の微晶と密雑する (Photo. 1)。アレガニー石はしばしば集片双晶をなし, 消光角 ((001)  $\wedge$  X) は 24°, 光軸角 (2V $\alpha$ ) は 80° であって, Yoshinaga<sup>4)</sup>の光軸角—消光角関係図にプロットすると, アレガニー石の領域に点示される (Fig. 3)。Berman 比重計による比重は 3.78 と低値を示したが, 混入する菱マンガン鉱の補正を行なうと 3.87 となり, 向山鉱山産<sup>4)</sup>のものにかなり近い値となる。Table 1 に本鉱および既発表アレガニー石の物理的性質を示した。

4) M. Yoshinaga: Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. D, Geol., 14 (1963), 1.

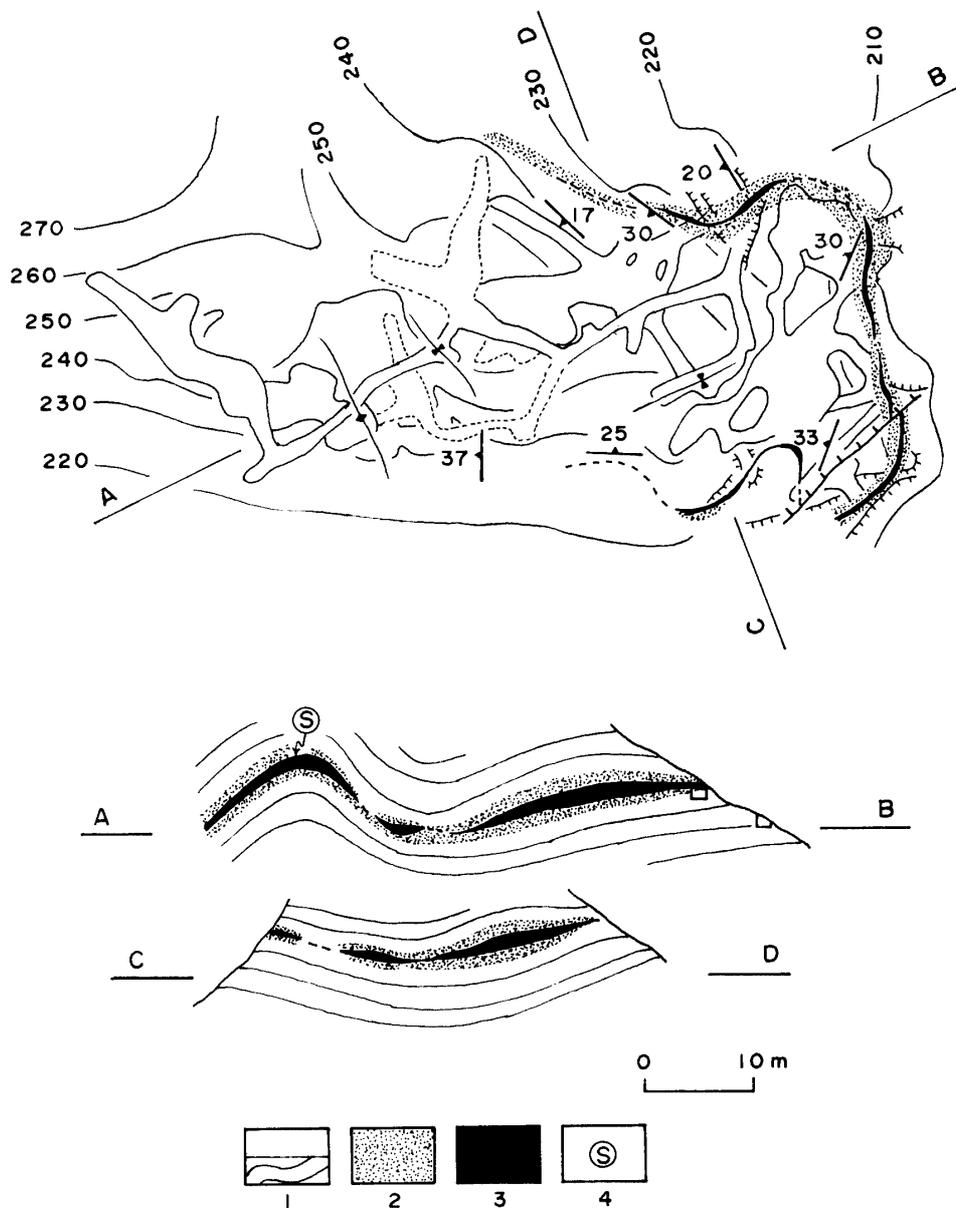


Fig.2 Geological map and longitudinal section of the Hanawa mine.  
 1. Banded quartzite                      2. Massive quartzite  
 3. Manganese silicate ore deposit    4. Location of alleghanyite

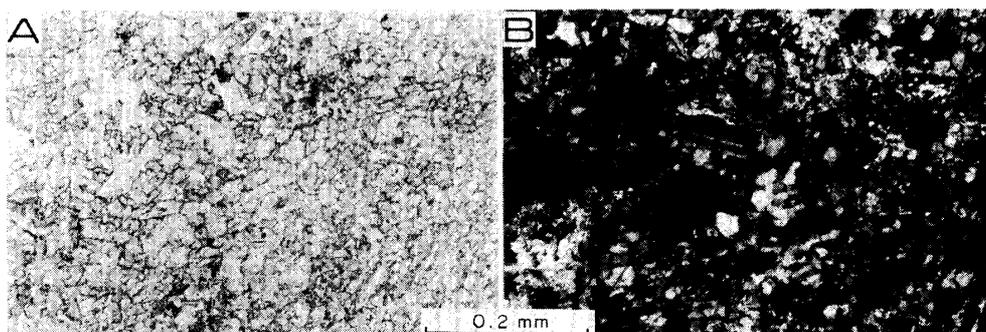


Photo.1 Photomicrographs of alleghanyite from the Hanawa mine.  
 A. Subhedral crystals of alleghanyite in a matrix of rhodochrosite.  
 B. The same as A, but taken with crossed nicols to show the lamellae twinning.

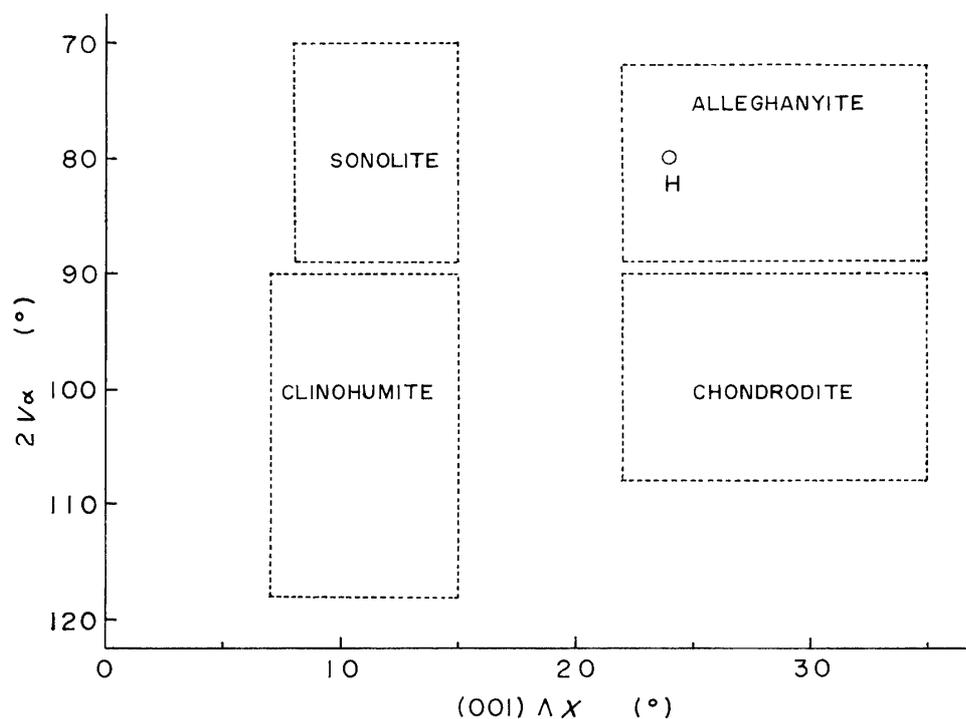


Fig. 3 Yoshinaga's diagram<sup>4)</sup> showing the relations of the extinction angle to optic axial angle of sonolite, alleghanyite, clinohumite and chondrodite.

H. Hanawa alleghanyite

Table 1 Physical properties of alleghanyites

Physical prop.	1	2	3	4	5	6
Color	bright pink to grayish pink	gray to gray-brown	clove-brown	pale pink to grayish red	brown to pinkish brown	brownish gray
<i>H</i>	5.5		< 5	5.5	5.5	5
<i>D</i> meas.	4.020		4.088*	3.93	3.80	3.87**
<i>D</i> calc.			4.101		4.12	3.916
Color in thin sectin	colorless to slightly pink		colorless	colorless		colorless
$\alpha$	1.756	1.740		1.762	1.770	1.760
$\beta$	1.780	1.758		1.782	1.782	1.780
$\gamma$	1.792	1.768		1.793	1.795	1.790
$\gamma-\alpha$	0.036	0.028		0.031	0.025	0.030
$2V\alpha$	72°	75°	72° to 86°	88°		80°
$X \wedge (001)$	22° to 35°	27°	28°	25°		24°
Twinning	(001) lamellae, single	(001) lamellae	(001) lamellae	(001) lamellae		(001) lamellae

\* Corrected for included barium feldspar.

\*\* Corrected for included rhodochrosite.

1: Bald Knob, Alleghany Co., North Carolina.<sup>2), 6)</sup> 4: Mukaiyama mine, Kyoto Prefecture.<sup>4)</sup>

2: Kaso mine, Tochigi Prefecture.<sup>1)</sup> 5: Franklin, New Jersey.<sup>5)</sup>

3: Benallt manganese mine, Wales.<sup>3)</sup> 6: Hanawa mine, Iwate Prefecture, this study.

## 4. 化学組成

Photo. 1 にみられるように、アレガニー石は菱マンガン鉱と密接に共生しているので、Frantz のアイソダイナミックセパレーターおよびクレルシー重液を使用して反覆して選別し、約 1 g の精選試料を得た。しかし、精選試料でも、X線回折によって菱マンガン鉱の混入が認められた。アレガニー石は無機酸に易溶であるため、酸処理による菱マンガン鉱の除去は不可能である。したがって、混合試料で化学分析を行ない、その後、補正することとした。Σ H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> は島津有機微量分析装置で定量した。化学分析の結果は Table 2 に示した。これより、CO<sub>2</sub> は MnO の一部と結合し、MnCO<sub>3</sub> を作るとして計算すると、38.27% の菱マンガン鉱が混入していることになる。MnCO<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>O-を除く他の成分はすべてアレガニー石を構成するものとして、100% に換算した補正值も Table 2 に示してある。

アレガニー石は Ross・Kerr<sup>6)</sup> により Bald Knob, North Carolina から発見され、双晶の発達したテフロかんらん石類縁の鉱物と考えられ、H<sub>2</sub>O の定量が行なわれていない化学分析値から、5 MnO・2 SiO<sub>2</sub> の組成をもつと記載された。その後、Rogers<sup>2)</sup> は同一産地の試料を再検討し、この鉱物がヒューム石族のコンドロ石の Mn 置換体であることを明らかにした。ヒューム石族鉱物の結晶構造は Taylor・West<sup>7)</sup> により解析され、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (苦土かんらん石) layer と Mg(OH, F)<sub>2</sub> (水滑石—セラ石) layer の規則的な繰返しであり、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> layer の数によって 4 鉱物が形成されることが明らかにされている。すなわち、ヒューム石族鉱物の一般化学式は nMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>・Mg(OH, F)<sub>2</sub> で表わされ、n=1 が norbergite, 2 がコンドロ石, 3 がヒューム石, 4 が斜ヒューム石である<sup>7), 8)</sup>。この構造解析の結果と、新分析値とから、Rogers<sup>2)</sup> はアレガニー

Table 2 Chemical composition of alleghanyite from the Hanawa mine, Iwate Prefecture

Comp.	Determined*	Recalc. **	Numbers of ions on the basis of 10 (O, OH, F)		
SiO <sub>2</sub>	15.08	24.69	Si	1.99	} 1.99
TiO <sub>2</sub>	tr.		Al	0.07	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45	0.74	Fe	0.06	} 5.00
FeO	0.57	0.93	Mn	4.64	
MnO	65.03	67.81	Mg	0.11	
MgO	0.56	0.92	Ca	0.12	
CaO	0.82	1.34	OH	1.86	} 10.00
CO <sub>2</sub>	14.65		F	0.05	
H <sub>2</sub> O +	2.11	3.45	O	8.09	
H <sub>2</sub> O -	0.33				
F	0.13	0.21			
	99.73	100.09			
O=F <sub>2</sub>	0.06	0.09			
Total	99.67	100.00			

\* Total H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> were determined by the micro organic elemental analysis apparatus.

\*\* Recalculated to 100% after deduction of 23.62% MnO and 14.65% CO<sub>2</sub> equivalent to 38.27% of rhodochrosite.

6) C. S. Ross & P. F. Kerr: Am. Mineral., **17** (1932), 1.

7) W. H. Taylor & J. West: Z. Krist., **70** (1929), 461.

8) W. A. Deer, R. A. Howie & J. Zussman: *Rock-Forming Minerals*, **I**, (1962), 47, Longmans.

石の化学式は  $2\text{Mn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}(\text{OH}, \text{F})_2$  であることを指摘し, ついで Smithら<sup>3)</sup>も Benallt mine, Wales 産試料の研究から Rogers と同じ結論に達し, 化学分析値の報告を行なった. 現在のところ, アレガニー石の化学分析として比較検討に使用しうるのは, この2例のみである. Table 3 に Bald Knob および Benallt mine 産アレガニー石の分析値を引用した. 表にみられるように, Bald Knob 産試料は不純物としてマンガン尖晶石, 含マンガン方解石およびアラバンド鉱, Benallt mine 産試料はバリウム長石 (banalsite) を含むものについて化学分析が行なわれ, 不純物の補正が実施されている. すなわち, 花輪鉱山の場合と同じく, アレガニー石の分離が極めて困難なことを示している.

アレガニー石はコンドロ石の Mn 置換体であることから,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  (テフロかんらん石) layer

Table 3 Chemical composition of alleghanyites

A. Bald Knob, Alleghany Co., North Carolina<sup>2)</sup>

Comp.	Determined	Recalc. *	Numbers of ions on the basis of 10 (O, OH, F)		
SiO <sub>2</sub>	22.75	24.83	Si	2.04	} 2.04
TiO <sub>2</sub>	0.15	0.16	Ti	0.01	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75		Mn	4.96	} 5.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.73		Mg	0.10	
MnO	67.85	71.26	OH	1.53	} 10.00
MgO	0.71	0.77	F	0.09	
CaO	1.34		O	8.38	
CO <sub>2</sub>	1.92				
H <sub>2</sub> O	2.56	2.79			
F	0.30	0.33			
S	0.11				
	99.17	100.14			
O≡F+S	0.35	0.14			
Total	98.82	100.00			

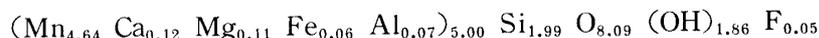
\* Recalculated to 100% after deducting manganoan calcite, galaxite and alabandite included in alleghanyite.

B. Benallt manganese mine, Wales<sup>3)</sup>

Comp.	Determined	Recalc. *	Numbers of ions on the basis of 10 (O, OH)		
SiO <sub>2</sub>	23.48	22.90	Si	1.88	} 2.00
TiO <sub>2</sub>	4.81	4.82	Ti	0.12	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51		Ti	0.18	} 5.02
FeO	0.78	0.78	Fe	0.05	
MnO	66.15	66.25	Mn	4.60	} 10.00
MgO	0.85	0.82	Mg	0.01	
CaO	0.80	0.77	Ca	0.07	
BaO	1.12	0.72	Ba	0.02	
H <sub>2</sub> O	2.94	2.94	OH	1.61	} 10.00
F	nil		O	8.39	
Total	101.44	100.00			

\* Recalculated to 100% after deducting barium feldspar included in alleghanyite.

と  $\text{Mn}(\text{OH}, \text{F})_2$  (キミマン鉱— $\text{MnF}_2$ ) layer の規則的繰返しからなり、 $2\text{Mn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}(\text{OH}, \text{F})_2$  の化学式を有する。この化学式は  $\text{Mn}_5\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH}, \text{F})_2$  とも書き得ることから、 $10(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$  として実験式が計算されることが多い<sup>9)</sup>。Table 2 の補正值から、 $10(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$  として計算した花輪鉱山のアレガニー石の実験式は



となり、理論式に良い一致を示す。

## 5. X線粉末回折

X線粉末回折はデフラクトメーターを使用し、Fe radiation で実施した。混在する菱マンガン鉱の回折線を除いた本鉱の粉末回折線は  $d$  の計算値と Yoshinaga<sup>4)</sup> による京都府向山鉱山産アレガニー石の値と共に Table 4 に示した。

アレガニー石の結晶構造の解析はまだ行なわれていないし、格子定数の精密化も行なわれていないので、精密な構造解析が実施され格子定数が求められているコンドロ石の値<sup>7), 9), 10)</sup> を参考にして、粉末回折線から格子定数の計算を試みた。ヒューム石族鉱物は結晶軸のとり方に諸説があり、したがって空間群も単斜晶系のコンドロ石と斜ヒューム石の場合、 $P2_1/a$ ,<sup>11)</sup>  $P2_1/b$ ,<sup>7), 12)</sup>  $P2_1/c$ <sup>8), 13), 14)</sup> のいずれかが採用されていて、統一されていなかった。最近になって Jones<sup>15)</sup> は良好な試料の検討から  $P2_1/b$  が妥当であるとの結論に達し、コンドロ石の結晶構造の精密化を行なった Gibbs ら<sup>16)</sup> に採用されている。筆者らも Jones<sup>15)</sup> に従い空間群  $P2_1/b$  を用いることにした。その結果、本鉱の格子定数として

$$a_0 \ 4.86, \ b_0 \ 10.75, \ c_0 \ 8.27 \ \text{\AA}, \ \alpha \ 108.73^\circ$$

が得られ、Table 4 にみられるように各回折線の指数配当を合理的に行ない得たし、 $d$  の計算値と実測値の間に良好な一致がみられた。

## 6. 加熱実験

示差熱分析は空気雰囲気下で、昇温率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . の条件で行なった。また、示差熱分析と同一条件で所定の温度に加熱し急冷した試料をX線粉末回折で検討した。示差熱分析曲線を Fig. 4 に示した。

既述のように、試料は約38%の菱マンガン鉱を含むことから、示差熱分析曲線はアレガニー石の熱的挙動を完全に反映するものとは云い難い。しかし、菱マンガン鉱の分解後の曲線の形状(すなわち  $700^\circ\text{C}$  以上)はアレガニー石の特徴をほぼ反映していると思われる。

さて、所定の温度に加熱し急冷した試料の場合、 $320^\circ\text{C}$  加熱物ではとくに著しい変化は認められないが、 $640^\circ\text{C}$  加熱物では菱マンガン鉱の回折線が完全に消失し、主要回折線は  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  に相当するものになる。同時に、 $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s.s.})$  と  $\gamma\text{-MnO}_2$  の弱い回折線が出現する。すなわち、示差熱分析曲線の  $500^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  にかけての吸熱反応は菱マンガン鉱の分解と、アレガニー

9) N. W. Jones, P. H. Ribbe & G. V. Gibbs: Am. Mineral., **54** (1969), 391.

10) G. V. Gibbs, P. H. Ribbe & C. P. Anderson: Am. Mineral., **55** (1970), 1182.

11) JCPDS Card No. 14-10.

12) L. Bragg & G. F. Claringbull: *Crystal Structure of Minerals*, (1965), 175, Cornell Univ. Press.

13) T. G. Sahama: Geol. Geogr., **33** (1953), 1.

14) H. Strunz: Mineralogische Tabellen, 5. Aufl., (1970), 376, Akad. Verlagsges.

15) N. W. Jones: Am. Mineral., **54** (1969), 309.

Table 4 X-ray diffraction data of alleghanyites from Hanawa mine, Iwate Prefecture and Mukaiyama mine, Kyoto Prefecture

<i>hkl</i>	Hanawa mine			Mukaiyama mine <sup>4)</sup>	
	<i>d<sub>calc</sub></i> (Å)*	<i>d<sub>obs</sub></i> (Å)**	<i>I/I<sub>1</sub></i> **	<i>d</i> (Å)	<i>I/I<sub>1</sub></i>
001	7.822	7.77	13		
020	5.088	} 5.07	26	} 5.082	30
021	5.075				
110	4.383			4.413	10
101	4.126	4.13	13	4.157	12
002	3.911	3.90	18	3.924	12
021	3.750	3.75	13	3.768	10
022	3.734	3.72	9	3.741	7
111	3.616	3.62	53	3.641	66
120	3.513	} 3.51	13	} 3.529	16
121	3.509				
112	3.142	3.14	55	3.155	75
122	2.960			2.969	10
131	2.869	2.865	100	2.877	100
130	2.871	2.781	33	2.792	47
112	2.736	2.737	48	2.752	65
022	2.709	2.712	13	2.725	14
023	2.699			2.703	16
041	2.686	2.685	11		
132	2.615	} 2.609	62	} 2.620	70
003	2.607				
040	2.544	2.542	18	2.552	17
200	2.428	} 2.430	35	} 2.439	48
131	2.426				
113	2.391	2.388	55	2.400	50
122	2.366	2.366	26	2.376	30
123	2.359			2.366	31
141	2.351	2.350	31	2.358	32
041	2.219			2.227	8
113	2.116			2.127	7
114	1.885	1.884	11	1.892	9
150	1.877			} 1.885	9
042	1.875				
222	1.808	} 1.807	40	1.819	33
223	1.805			1.813	48

\* Calculated on the basis of  $a_0$  4.86,  $b_0$  10.75,  $c_0$  8.27 Å,  $\alpha$  108.73°

\*\* Fe radiation with Mn filter. Diffractometer.

石の Mn(OH, F)<sub>2</sub> layer からの OH の逸出によるものと考えられる。

アレガニー石のかんらん石 layer を作る Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 相は空気雰囲気下では 1,200°C から 1,240°C の間でのみ安定相として存在しうる<sup>16)</sup> ことから, 890°C 加熱物ではほぼ完全に分解し,

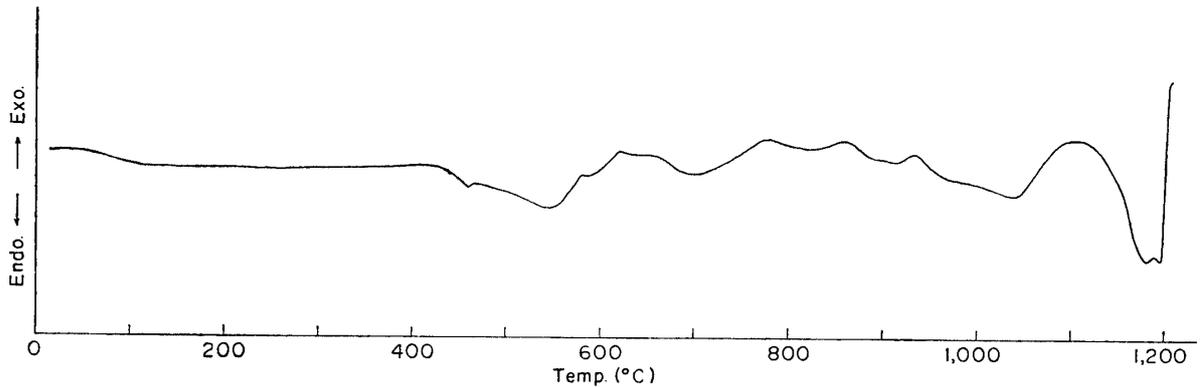


Fig. 4 DTA curve of alleghanyite from the Hanawa mine, in air.

$Mn_2O_3(s.s.)$  相が主体となり、1,000°C では  $Mn_2O_3(s.s.)$  相のみとなる。1,120°C に加熱すると、主要回折線は  $Mn_2O_3(s.s.)$  と  $Mn_3O_4$  に相当し、1,215°C の最終加熱物では  $Mn_3O_4$ 、 $MnSiO_3$ 、 $Mn_2SiO_4$  の3相の回折線が認められた。

以上のような非平衡状態での加熱相変化はかなり複雑であるが、890°C 以上の高温域の挙動は空気雰囲気下における酸化マンガン— $SiO_2$  系の平衡状態図<sup>16)</sup>により説明可能である。

## 7. 考 察

アレガニー石の化学分析値は Bald Knob<sup>2)</sup>、Benallt mine<sup>3)</sup>、および本文で述べた花輪鉱山産のもの3例しかなく、十分な比較検討はなし得ないが、Table 2 と 3 とから、本鉱山産試料は Bald Knob 産試料に近似の化学組成を有すること、Benallt mine 産のものは高い  $TiO_2$  含有量を示すことが指摘される。ヒューム石族の Mg 系列の鉱物はしばしば著量の  $TiO_2$  を含み、斜ヒューム石では 5.59%  $TiO_2$ <sup>17)</sup> を含むものまで知られている。Jones ら<sup>17)</sup> は Mg 系列のヒューム石族鉱物の結晶化学的研究から、 $Ti^{4+}$  は  $Mg(OH, F)_2$  layer の  $Mg^{2+}$  を置換し、同時に  $O^{2-}$  による (OH, F) の置換が生じることを明らかにし、一般式として  $n [M_2SiO_4] \cdot [M_{1-x}Ti_x(OH, Fe)_{2-2x}O_{2x}]$  を与えている。Table 3 にみられる Benallt mine 産アレガニー石の高い  $TiO_2$  含有量は、ヒューム石族の Mn 系列の鉱物でも  $Ti^{4+}$  による置換が広い範囲にわたって生じることを示唆するものであるが、この試料の場合、Jones ら<sup>17)</sup> に従がい  $Ti^{4+}$  が  $Mn(OH, F)_2$  layer の  $Mn^{2+}$  のみを置換すると考えると、 $Mn_2SiO_4$  layer の  $Si^{4+}$  に無視し得ない欠損が生じることになる。これは Smith ら<sup>3)</sup> が述べているように、Mn 系列の鉱物の場合には、 $Si^{4+}$  の一部が  $Ti^{4+}$  によって置換されうる可能性があることを示しているのかもしれない。しかしながら、かんらん石 layer を作るテフロかんらん石の場合、 $TiO_2$  に富む例は知られていないし、 $Si^{4+} \rightleftharpoons Ti^{4+}$  の置換が行なわれている証拠もみられないことから、今後の検討課題である。

アレガニー石の化学分析で定量された成分のうち  $Al_2O_3$  も問題になる。多数の Mg 系列のヒューム石族鉱物を詳しく研究した Jones ら<sup>17)</sup> は、 $Al_2O_3$  が不純物(たとえば尖晶石)に由来し、構造構成成分でない結論した。既述のように本鉱山産アレガニー石の実験式は  $Al_2O_3$  を除外することなく計算し、 $(Mn_{4.64}Ca_{0.12}Mg_{0.11}Fe_{0.06}Al_{0.07})_{5.00}Si_{1.99}O_{8.09}(OH)_{1.86}F_{0.05}$  と理論式に良く一致する結果を得た。いま、Jones ら<sup>17)</sup> の結論に従って  $Al_2O_3$  をマンガン尖晶石に由来するとして補正し、再計算すると、 $(Mn_{4.67}Ca_{0.12}Mg_{0.11}Fe_{0.06})_{4.96}Si_{2.06}O_{8.06}(OH)_{1.88}F_{0.06}$

17) N. W. Jones, P. H. Ribbe & G. V. Gibbs: Am. Mineral., 54 (1969), 391.

が得られる。この結果は分析試料の純度からみて、必ずしも不満足なものではないが、分析試料中にマンガン尖晶石が含まれていると云う積極的な証拠がないこと、Yoshinaga<sup>4)</sup>の報告した斜ヒューム石の Mn 置換体である園石がかなりの  $Al_2O_3$  を含み、 $Al_2O_3$  を不純物として補正すると、 $Mn_2SiO_4$  layer を作る  $Si^{4+}$  に著るしい欠損を生じ化学式が成立しないことなどの点から、現在のところ Mn 系列の鉱物では  $Al^{3+}$  も格子点に入り得ると考えるのがよさそうである。しかし、 $Ti^{4+}$  の問題と同様、 $Al^{3+}$  についても十分な検討を行なう必要がある。

ヒューム石族鉱物は 0.0~16.77% の範囲で F を含み、コンドロ石では 5.74~10.27% の F が定量されている<sup>8),17)</sup>。これに対し、その Mn 置換体のアレガニー石は著るしく F に乏しく、nil~0.33% を含むにすぎない (Tables 2, 3)。Van Valkenburg<sup>18),19)</sup> は Mg 系列のヒューム石族鉱物の水熱合成の研究から、F-端成分および F の一部が OH で置換された material の合成は可能であるが、OH-端成分は合成し得なかったことから、F を含まないヒューム石族の鉱物は存在しないだろうと述べている。一方、Buckle・Taylor<sup>20)</sup> はコンドロ石の Ca 置換体 (calciochondrodite) の水熱合成を行ない、 $2Ca_2SiO_4 \cdot Ca(OH)_2$  組成の compound を得ている。この実験結果からみる限りでは、 $M(OH, F)_2$  layer の陽イオン半径が大きくなると (すなわち  $Mg^{2+}$  0.72 Å,  $Ca^{2+}$  1.00 Å)<sup>21)</sup>、OH-端成分が容易に形成することを示唆しているかのようである。もし、この推定が正しいとすると、 $Mg^{2+}$  よりかなり大きなイオン半径を有する  $Mn^{2+}$  (0.82 Å)<sup>21)</sup> の場合、OH-端成分を作り易いのかも知れない。しかし、天然のアレガニー石晶出の場の F の濃度如何によっては、F に富むアレガニー石が形成する可能性もあり、 $2Mn_2SiO_4 \cdot MnF_2 - 2Mn_2SiO_4 \cdot Mn(OH)_2$  系の合成研究が必要であろう。

ヒューム石族鉱物には  $Mg \rightleftharpoons (Fe+Mn)$  あるいは  $Mn \rightleftharpoons (Mg+Fe)$  の置換が主として認められるが、Fig.5 にみられるように、これら置換はごく限られた範囲でのみ生じ、Mg 系列と Mn 系列の間に広い不混和域がみとめられる。ヒューム石族の  $M_2SiO_4$  layer を構成するかんらん石の場合、苦土かんらん石とテフロかんらん石の 2 元系では固相線直下の高温域で完全固溶体を形成する<sup>22)</sup>。しかし、天然におけるこの系のかんらん石の産出は、苦土かんらん石とテフロかんら

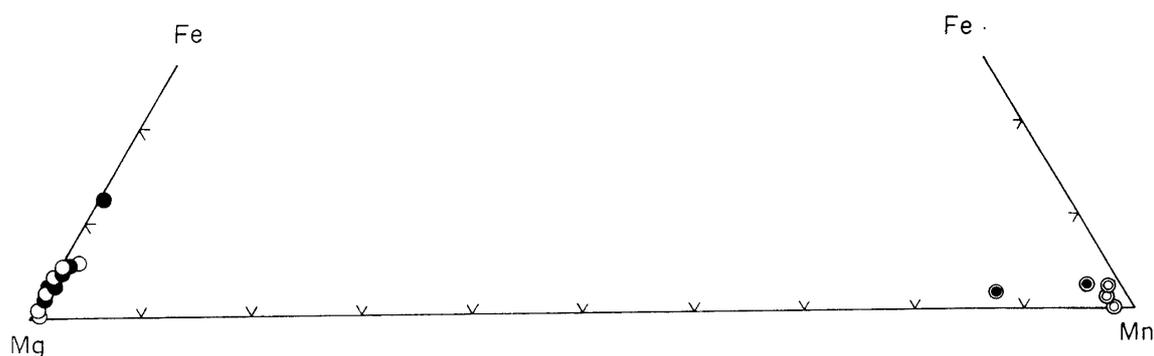


Fig. 5 Chemical composition of chondrodites, clinohumites, alleghanyites and sonolites plotted in Mg-Mn-Fe triangular diagram.

○ Chondrodite ● Clinohumite ⊙ Alleghanyite ● Sonolite

18) A. Van Valkenburg: Am. Mineral., **40** (1955), 339.

19) A. Van Valkenburg: J. Res. Nat. Bur. Stand., A. Phys. & Chem., **65A** (1961), 415.

20) E. R. Buckle & H. F. W. Taylor: Am. Mineral., **43** (1958), 818.

21) R. D. Shannon & C. T. Prewitt: Acta Cryst., **B25** (1969), 925.

22) E. P. Glasser & E. F. Osborn: J. Am. Ceram. Soc., **43** (1960), 132.

ん石のほぼ中間からテフロかんらん石よりに限られていて<sup>23)</sup>, 低温域での solvus の存在が指摘されている<sup>24)</sup>. ヒューム石族鉱物の場合, 天然における産状は接触変成帯あるいは浅熱水性細脈中であることから生成温度はかなり低いことが推定され, Mg 系列と Mn 系列との間に著るしい不混和域が存在する可能性が大である. これが Fig.5 にみられる両端成分に偏った分析値の分布として反映しているのであろう.

アレガニー石の構造解析はまだ完成していないが, Benallt mine, Wales<sup>3)</sup>, Franklin, New Jersey<sup>11)</sup> および京都府向山鉱山<sup>4)</sup> 産試料について格子定数が算出されている (Table 5). Table 5 より,  $a_0$  と  $c_0$  の値は4試料ともほぼ類似の値を示すが,  $b_0$  は Benallt mine および Franklin 産の2試料が向山鉱山および花輪鉱山産の2試料よりもかなり短い値をとっている. Mg 系列のヒューム石族鉱物の場合,  $a$  および  $b$  軸長は4鉱物間でほぼ類似の値を示し, かつ苦土かんらん石のそれらに極めて近似していること,  $c$  軸長は  $Mg_2SiO_4$  layer と  $Mg(OH, F)_2$  layer の積層状態に応じて規則的に変化することが明らかにされている<sup>7), 8)</sup>. いま, アレガニー石のかんらん石 layer を作るテフロかんらん石の格子定数をみると, 合成  $Mn_2SiO_4$  で  $a_0$  4.89,  $b_0$  10.64,  $c_0$  6.23 Å,  $d_{001}(c_0 \sin \alpha)$   $4 \times 1.558$  である<sup>23)</sup>. これから明らかのように, Benallt mine および Franklin 産試料の  $b_0$  はそれぞれ 10.46 および 10.467 Å とかなり短かく, 向山鉱山および花輪鉱山産試料では 10.773 および 10.75 Å とやや長いのが指摘されよう. つぎに, 4試料にみられる軸角 ( $\alpha$ ) の若干の変動は,  $d_{001}$  すなわち  $c_0 \sin \alpha$  を計算すると4者間で良好な一致がみられ, かつテフロかんらん石の  $d_{001}$  値と近似し, 大きな偏倚を示さないことから, 軸角の変動は  $Mn^{2+}$  を置換する他種陽イオンおよび (OH, F) に対する O の置換の割合に関係があるのかもしれない. いずれにせよ, アレガニー石の格子定数は筆者らの計算値を含めて問題があり, 精密化が必要である.

Table 5 Unit cell dimensions of alleghanyites (monoclinic,  $P2_1/b$ ,  $Z=2$ )

Unit cell dimensions	1	2	3	4
$a_0$ (Å)	4.86	4.855	4.881	4.86
$b_0$ (Å)	10.46	10.467	10.773	10.75
$c_0$ (Å)	8.3	8.281	8.287	8.27
$\alpha$ (°)	109.13	109.18	108.55	108.73
$V$ (Å <sup>3</sup> )	398.6	397.46	413.12	408.7
$d_{001}$ (Å)	$5 \times 1.568$	$5 \times 1.564$	$5 \times 1.571$	$5 \times 1.566$

1 : Benallt mine, Wales. <sup>3)</sup>

3 : Mukaiyama mine, Kyoto Prefecture. <sup>4)</sup>

2 : Franklin, New Jersey. <sup>11)</sup>

4 : Hanawa mine, Iwate Prefecture, this study.

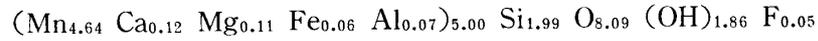
## 8. 結 言

アレガニー石はマンガン鉱石の重要な構成鉱物であるが, 菱マンガン鉱はじめ他種鉱物と密に共生して産出することから, この鉱物のみを分離濃集することが極めて困難であるため, 化学分析値が報告されたのは Bald Knob および Benallt mine の2産地の2試料のみであり, 本邦からはまだ報告をみない.

23) 南部松夫, 谷田勝俊, 北村 強: 選研彙, **31** (1975), 59.

24) 藤野清志: 鉱物, 特別号第3号, **14** (1980), 135.

岩手県花輪鉱山の層状マンガン鉱床は二畳系のケイ岩中に胚胎し、アレガニー石は花崗閃緑岩の貫入による熱変成鉱物、とくに菱マンガン鉱と密に共生して産する。本鉱と菱マンガン鉱の共生体の化学分析を実施し、この分析値について約38%の菱マンガン鉱の補正を行ない、 $10(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ として実験式を計算した結果、



が得られ、アレガニー石の理論式  $\text{Mn}_5\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH}, \text{F})_2$  に良い一致を示すことを明らかにした。本鉱の格子定数は  $a_0$  4.86,  $b_0$  10.75,  $c_0$  8.27 Å,  $\alpha$  108.73° (空間群  $P2_1/b$ ) と計算され、これを用いて粉末回折線の指数配当を行なった。しかし、本鉱および既発表のアレガニー石の格子定数には、 $b$  軸長に無視し得ない不一致がみられることから、格子定数の精密化が課題として残っている。

研究試料の採取に当って種々御援助を賜った岩手県鉱工業課熊谷 進技師に深謝の意を表す。