

北海道長法鉍山産マンガング石について

岡 田 広 吉*

Manganese Ores from the Chôhō Mine, Hokkaido. By Kôkichi OKADA.

Chôhō Mine located in Otobe Village, Hokkaido, is one of the bedding manganese deposits in Tertiary sedimentary rocks. The manganese ores consist of manganite and rhodochrosite, and they always occur with banded and colloform structure. Manganite and rhodochrosite have been identified by microscopic examination, X-ray powder method and differential thermal analysis.

The differential thermal analysis curve of the mixture of manganite and rhodochrosite shows that the endothermic peak of 570°C as well as the characteristic peak of each mineral appeared. The product obtained after heating at each reaction temperature was examined by X-ray powder method. From these results, it is inferred that the 570°C peak due to pyrolusite was formed by the decomposition of rhodochrosite by the action of vapour from decomposed manganite on heating.

The author considers that the manganese ores, consisting of manganite and rhodochrosite, from this deposit were formed by the alternating deposition from the manganese bearing carbonate solution under the successive changes of pH. (Received Nov. 29, 1958)

1. 緒 言

水マンガング石 ($MnO \cdot OH$) は一般に低温熱水性鉍床に産し¹⁾, 本邦においては第三紀層中に胚胎するマンガング石床に二酸化マンガング石 (主としてパイロルース鉍) と共生して比較的普通に産出する²⁾. 最近に至つて, これまで本邦で水マンガング石と記載された鉍物の多くは, 水マンガング石の仮像をなすパイロルース鉍であることが明らかになり³⁾, 水マンガング石の再検討が期待されている。

他方, 菱マンガング石 ($MnCO_3$) は低温ないし中温熱水性鉍脈に硫化鉍物や他の炭酸塩鉍物等と共生し, また高温変成鉍床, 堆積鉍床等にも広く産する⁴⁾. 本邦における菱マンガング石の産出は, 第三紀層中に賦存するマンガング石脈および古生層中に胚胎する未変成マンガング石床の主要構成鉍物となつている場合が多い⁵⁾.

このように水マンガング石と菱マンガング石の産出は, 本邦のマンガング石床では比較的普通であるにもかかわらず, 両者が共生する産状はいまだ知られていない. 筆者は北海道爾志郡乙部村長法鉍山産マンガング石に両鉍物が共生して興味ある産状を呈するものを見出した. 本邦産水マンガング石の再検討が期待されている今日, 本鉍山の水マンガング石を正しく記載し, かつ水マンガング石と菱マンガング石の共生関係を明らかにすることは, 本邦新生代マンガング石床の成因問題に関連して有意義な資料を提供するものと考えられる。

また, 水マンガング石の示差熱分析 (以下簡単のために D.T.A と書く) 曲線は既に 2, 3 発表されているが, 各ピークの反応機構については見解が一致していないようである. 筆者は本鉍山産水マンガング石と菱マンガング石について D.T.A を行い, これらの反応機構を明らかにし, 更に両鉍物が共生する D.T.A においては両者の混合量比によつて反応機構と D.T.A 曲線に差異を生じ, 両 D.T.A 曲線の単なる合成にならないことを知つたので併せて報告する。

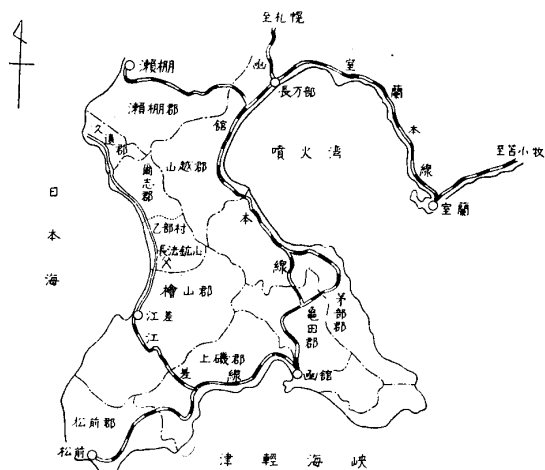
選鉍製錬研究所報告 第 292 号

* 東北大学選鉍製錬研究所

- 1) Parache, C., H. Berman and C. Frondel: Dana's System of Mineralogy. 7th ed. I (1944), 646.
- 2) 伊藤貞一, 桜井欽一: 日本鉍物誌, 上巻 (1947), 220.
- 3) 南部松夫, 桜井欽一, 岡田広吉: 鉍物学会講演会において発表 (1958. 6).
- 4) Parache, C., H. Berman and C. Frondel: Dana's System of Mineralogy. 7th ed. II (1951), 171.
- 5) 吉村豊文: 日本のマンガング石床. (1952).

2. 長法鉱山の地質鉱床概要⁶⁾

長法鉱山は北海道の南部、渡島半島の日本海に面する爾志郡乙部村にあつて、乙部村市街地の東北方直距約 8km、姫川中流の海拔約 150m 附近に位置する(第1図)。本鉱山附近は昭和10年頃から広く採鉱され、一部の鉱床は鉄鉱として採掘されたことがある。また、昭和16年頃に至つてマンガン鉱を対象として小規模な採鉱が行われたが、現在は休山中である。



第1図 長法鉱山位置図

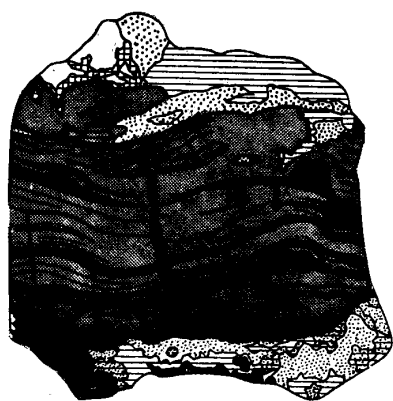
鉱床附近は新第三紀層の緑色角礫凝灰岩、砂岩、頁岩等からなり、玄武岩質岩石の侵入が諸処に見られる。地層の走向は一般的に見て NNW~SSE を示し、SW に緩斜するが、地層の擾乱が激しく、特に走向断層が多く見られる。

鉱床は頁岩を上盤とし、緑色角礫凝灰岩又は玄武岩質岩石を下盤とする層状鉱床で、地層の走向に沿つたやゝ不規則な形態をしている。鉱床露頭は走向方向に約 500m に亘つて追跡されるが、単位鉱体の規模は小さく、鉱体の膨縮が著しい。鉱体の厚さは 1~4m ぐらいで、SW に約 60° の傾斜を示す。鉱床下盤の緑色角礫凝灰岩が鉱体と接する附近は著しい粘土化作用を受け、少量の黄鉄鉱が鉱染している。

本鉱床の鉱石はマンガンを富む部分と鉄に富む部分に 2 分され、それぞれの多寡によつてマンガン鉱または鉄鉱として採掘された。鉄鉱石は赤褐色塊状赤鉄鉱を主として、少量の菱鉄鉱と褐鉄鉱を伴い、マンガン鉱石は水マンガン鉱と菱マンガン鉱からなる。初生マンガン鉱物のほかに、二次的生成にかゝる黒色塊状のマンガン鉱物を随伴するが、これについては別の機会に述べる。

本鉱床の鉱石はマンガンを富む部分と鉄に富む部分に 2 分され、それぞれの多寡によつてマンガン鉱または鉄鉱として採掘された。鉄鉱石は赤褐色塊状赤鉄鉱を主として、少量の菱鉄鉱と褐鉄鉱を伴い、マンガン鉱石は水マンガン鉱と菱マンガン鉱からなる。初生マンガン鉱物のほかに、二次的生成にかゝる黒色塊状のマンガン鉱物を随伴するが、これについては別の機会に述べる。

3. マンガン鉱石



第2図 長法鉱山産マンガン鉱石の断面図

黒色：水マンガン鉱 点：菱マンガン鉱
灰：混合鉱 横線：赤鉄鉱
十字線：二次マンガン鉱

前述のように、本鉱山産マンガン鉱石は水マンガン鉱と菱マンガン鉱からなる。鉱石は肉眼的に黒色の水マンガン鉱、白色ないし淡桃色の菱マンガン鉱および両鉱の混合合する部分(以下簡単のために混合鉱と呼ぶ)の 3 部分に識別され、混合鉱の色は水マンガン鉱と菱マンガン鉱の量比によつて小豆色から黒褐色の間で変化する。

代表的な鉱石の断面を第2図に示した。すなわち、鉱石の主要部分は水マンガン鉱、菱マンガン鉱および混合鉱の 3 者が 0.2~1mm の厚さの細い互層をなして縞状構造を呈し、周辺部は黒色均質の皮殻状構造となつている。縞状構造を構成する鉱物層は、垂直的には比較的明瞭な界で接するが、水平的には互に漸移し、部分的にはレンズ状構造を示す場合もある。皮殻状構造をなす部分は殆ど水マンガン鉱からなり、縞状構造に漸移する。

4. 顕微鏡観察

(a) 透過顕微鏡による観察：透過顕微鏡下における水マンガン鉱は黒色で不透明に近

6) 本項は北海道開発庁：北海道地下資源調査資料、第30号(1957)および富士製鉄株式会社室蘭製鉄所研究所林高朗氏の私信によつた。

い⁷⁾。菱マンガン鉱は複屈折が高く、炭酸塩鉱物の特徴を示している（写真1）。

顕微鏡下においても、3鉱物層は明瞭に区別できるが、それぞれの境界は複雑で微細な鋸歯状をなしている。一般的に水マンガン鉱は境界面に対して垂直的な伸長方向をもっているに反し、

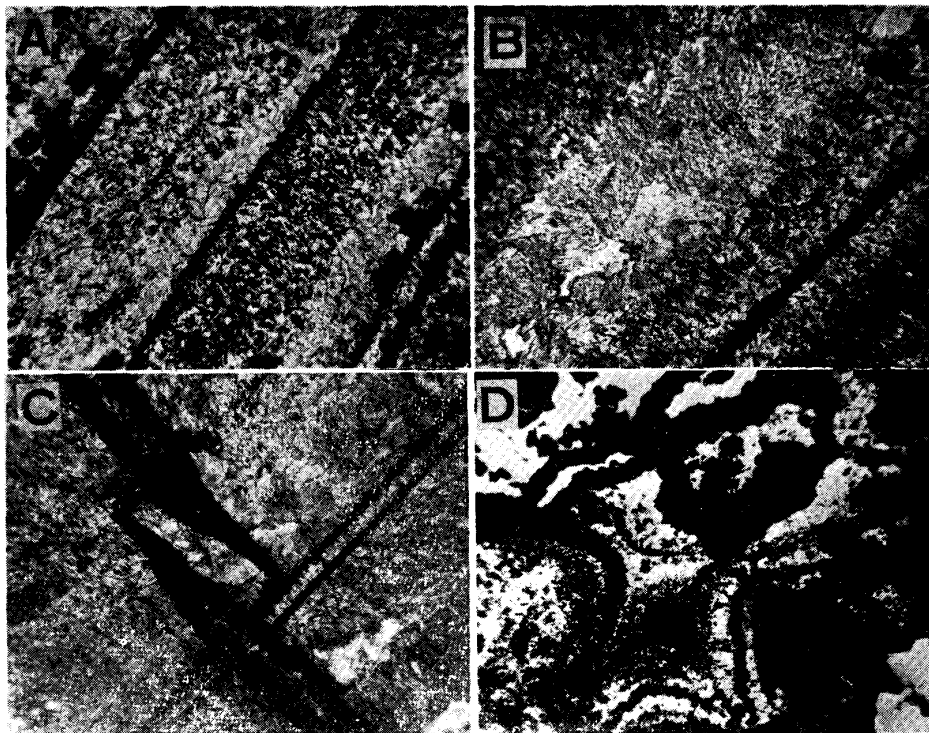


写真1 水マンガン鉱・菱マンガン鉱共生体の顕微鏡写真
 黒色：水マンガン鉱 白色：菱マンガン鉱 透過光 ×80

菱マンガン鉱には方向性が認められない。混合鉱は層毎に水マンガン鉱と菱マンガン鉱の混合量比に多少の差異がある。これら3鉱物層の成層順序は区々であつて、一定の順序を示さない。

写真1-Cは肉眼的に認められる水マンガン鉱の細脈の写真である。細脈は水マンガン鉱からなるが、肥大した部分の中心部には往々紡錘虫状の菱マンガン鉱が存在する。この細脈は縞状組織をなす各層を貫いている反面、縞状組織中の水マンガン鉱に全く接合していること等から、両者の生成には時間的間隙が殆どなかつたことを示している。

写真1-Dは皮殻状構造をなす部分である。空隙が多く、殆ど水マンガン鉱であるが、同心円的組織をなして少量の菱マンガン鉱が存在する。

(b) 反射顕微鏡による観察：水マンガン鉱、菱マンガン鉱ともに研磨良好であるが、菱マンガン鉱の反射は著しく悪い。水マンガン鉱の鏡下の性質、試薬による反応は従来に記載に一致する⁸⁾。

反射顕微鏡下においても透過顕微鏡で観察される縞状組織、3鉱物層の関係は全く同様である（写真2-A, B）。しかしながら、低倍率でほぼ均質の部分を高倍率で観察すると、水マンガン鉱中には菱マンガン鉱が、菱マンガン鉱中には水マンガン鉱が互に不規則微柱状をなしてほぼ均一に分布し、一見離溶組織に類似した組織を示している（写真2-C, D）。この微柱状鉱物粒の配列は成層面に対して垂直に近い。

7) 例えば Winchel, A.N : Elements of Optical Mineralogy. 4th ed. Part II (1951), 76 には水マンガン鉱の光学性が記載されているが、長法鉱山産水マンガン鉱は不透明に近く、光学的測定は困難であつた。

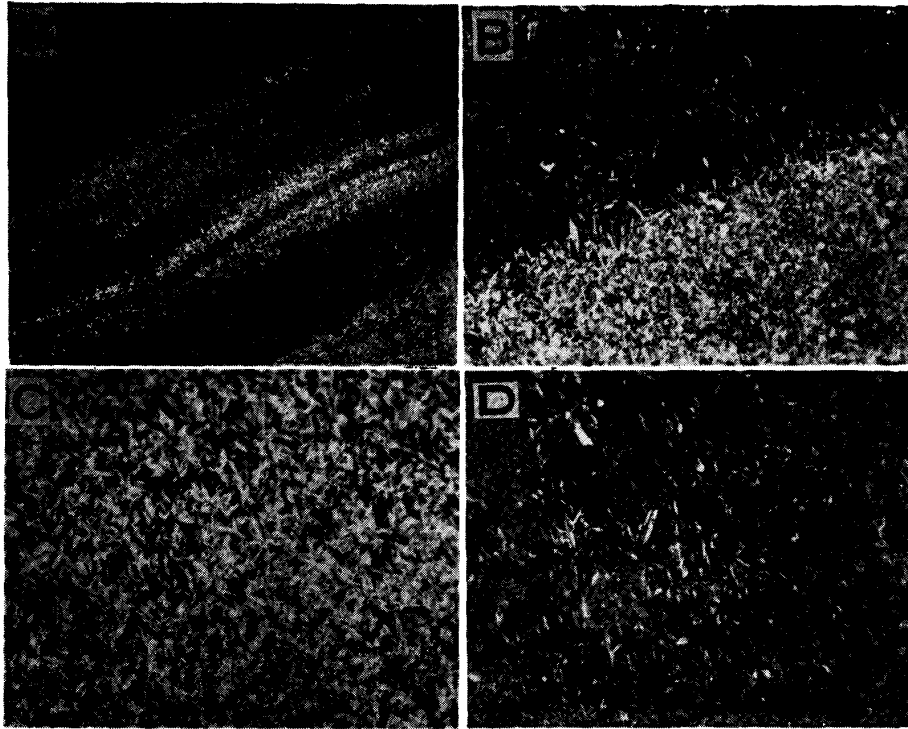


写真2 水マンガン鉱・水マンガン鉱共生体の顕微鏡写真
 白色：水マンガン鉱 黒色：菱マンガン鉱 反射光 A・B ×110 C・D ×400

4. X線粉末廻折線

前述のように水マンガン鉱と菱マンガン鉱は複雑で微細な共生関係にあるので、両鉱物の分離は極めて困難であるが、双眼顕微鏡で出来るかぎり分離精選し、粉末法によつてX線写真を撮影した(写真3)。撮影条件は対陰極：Fe，電圧：30 kV，電流：6 mA，フィルター：なし，カメ

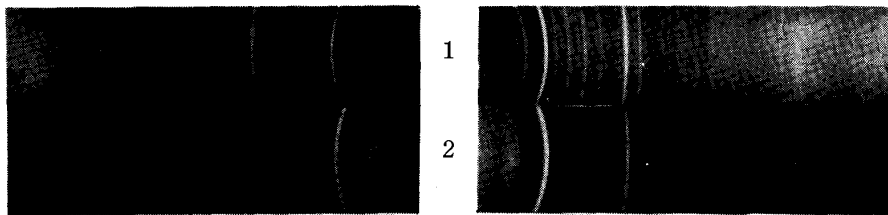


写真3 水マンガン鉱と菱マンガン鉱のX線粉末写真
 1：水マンガン鉱を主とする試料 2：菱マンガン鉱を主とする試料

ラ半径：30.25 mm である。なお、面間距離の測定に際しては同時に撮影した黄鉄鉱を用いて測定値を補正した。

面間距離 (d) と比較強度 (I) を求めて第1, 2表に示した。第1表は水マンガン鉱を主とするものであつて、廻折線の大部分は Smitheringale の与えた水マンガン鉱の測定値⁹⁾ に良好な一

8) Uytendogaardt, W. : Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals. (1951), 166.

9) Smitheringale, V.W. : Econ. Geol. 24 (1929), 481.

致を示し、少数の廻折線は菱マンガン鉱によるものである。第2表は主として菱マンガン鉱からなる部分の測定値であつて、Brindley の測定値¹⁰⁾ に一致し、水マンガン鉱を相当量混入していることを示している。

第1表 水マンガン鉱のX線粉末廻折線

1		2	
$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{kX})$	I
3.41	s	3.40	10
*2.85	m		
*2.64	m	2.65	8
2.52	vw	2.52	4
*2.41	s	2.41	8
2.27	m	2.26	6
*2.19	m	2.18	6
*2.00	w		
*1.78	s	1.77	8
1.704	w	1.70	7
1.667	s	1.665	8
1.636	w	1.63	7
*1.530	vw		
1.498	m	1.495	7
1.432	m	1.425	7
*1.377	vw		
1.319	m	1.317	7
		1.292	2
*1.261	m	1.263	2
1.244	vw	1.24	2
1.212	vw	1.210	2
1.178	w	1.177	4
1.156	w	1.155	4
1.134	m	1.13	6
1.114	w	1.113	2
1.098	w	1.095	2
1.078	w	1.076	2
1.025	w	1.021	4

1 : 長法鉱山産水マンガン鉱の測定値

2 : Smitheringale, V.W. (1926) の測定値

* 菱マンガン鉱の廻折線

第2表 菱マンガン鉱のX線粉末廻折線

1		2	
$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
3.72	vw	3.65	6
3.15	vw	3.13	4
2.88	vs	2.85	10
2.63	vw	2.63	2
*2.41	w	2.40	5
*2.19	m	2.18	6
2.01	m	2.00	6
1.84	w	1.81	4
*1.77	s	1.77	8
1.538	w	1.540	5
1.456	w	1.458	5
*1.424	vw	1.420	2
1.402	vw	1.405	2
1.380	w	1.382	5
1.309	w	1.309	0.5~4
1.251	vw	1.260	2
*1.221	w		
1.194	vw	1.199	0.5~2
1.101	w	1.100	2
*1.085	vw		

1 : 長法鉱山産菱マンガン鉱の測定値

2 : Brindley, G.W. (1951) の測定値

* 水マンガン鉱の廻折線

5. 示差熱分析

水マンガン鉱と菱マンガン鉱の熱的性質を明らかにする目的で D.T.A を行つた。実験には X 線写真撮影に使用したものと同一試料を用い、粒度は -200mesh, 昇温率は 10°C/min である。実験結果を第3図に示した。

第3図の D.T.A 曲線を従来発表されている水マンガン鉱, 菱マンガン鉱の D.T.A 曲線に比較すると, ピーク温度や形は本質的に一致する。しかしながら水マンガン鉱を主とする1の 570°C をピークとする幅の広い吸熱反応および菱マンガン鉱を主とする2の 570°C の鋭い吸熱ピークの存在が異質である。前述のように, 本実験に用いた試料には水マンガン鉱と菱マンガン鉱以外が含まれていないから, この 570°C の吸熱ピークは両鉱物の熱反応に関係して生じたものと推定できる。

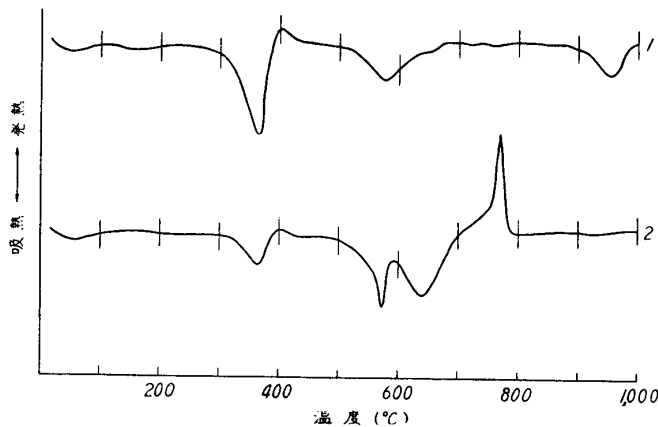
水マンガン鉱の D.T.A 曲線は Kulp and Perfetti¹¹⁾, Rode¹²⁾, 南部・桜井・岡田³⁾, 針谷

10) Brindley, G.W. : X-ray Identification of Clay Minerals. (1951).

11) Kulp, J.L. and J.N. Perfetti : Min. Mag. 29 (1950), 239.

12) Rode, E.Y. : Trans. 1st. Congress. Thermography, Kazan, (1953)., Acad. Sci. U.S.S.R (1955).
なお本報文を入手する機会がなかつたので次の2文献によつたことを明らかにしておく。 Min. Abst. 13 (1957), 302 および Mackenzie, R.C. : The Differential Thermal Investigation of Clays. (1957), 320.

有¹³⁾等によつて発表されている。すなわち、350~400°C の顕著な吸熱ピークは一致し、900~1,000°Cの幅の広い吸熱ピークは Rode の与えた曲線を除いて他は類似する。しかしながら、350°C の吸熱ピークに引続く微小な発熱ピークは Kulp and Perfetti および南部・桜井・岡田



第3図 長法鉱山産マンガン鉱物の示差熱分析曲線

- 1 : 水マンガン鉱を主とする試料
2 : 菱マンガン鉱を主とする試料

の示した曲線に認められるのみである。このように水マンガン鉱の D.T.A 曲線は比較的単純であるが、各ピークの反応機構についての解釈は研究者によつて一致していない。

Kulp and Perfetti は各反応ピーク後の産物を X 線で研究し、350~400°C の吸熱ピークは水マンガン鉱の脱水でビクスビ鉱 (Bixbyite) を生じ ($2\text{MnO}\cdot\text{OH}\rightarrow\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$)、900~1,000°C の吸熱ピークは高温で安定なハウスマン鉱 (Hausmannite) へ轉移するための反応 ($3\text{Mn}_2\text{O}_3\rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4+\text{O}$) であることを確認し

た。380°C の吸熱ピークに引続く微小な発熱ピークについては説明がない。

筆者等³⁾は北海道美利加鉱山産水マンガン鉱を X 線、化学分析、顕微鏡等によつて不純物が混入していないことを確かめた後 D.T.A を行い、各ピーク後の反応生成物を X 線によつて研究した。結果は Kulp and Perfetti と同様であるが、更に脱水のピークに引続く微小な発熱ピークは脱水後の結晶化作用によるものであることを付け加えた。

針谷宥は前者同様に X 線を併用し、480°C でパイロルース鉱とビクスビ鉱の混合物になり、700°C で完全にビクスビ鉱に移行すると報告し、可児・田中の結論を支持した。

可児弘一・田中豊¹⁴⁾は 250~350°C で $2\text{MnO}\cdot\text{OH}+\text{O}=2\text{MnO}_2+\text{H}_2\text{O}$ 、500~600°C で $2\text{MnO}_2=\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{O}$ となる過程を減量曲線で示したが、後者の減量は前者に比較して著しく大きい。この減量曲線は同氏等によるパイロルース鉱の減量曲線に殆ど一致する¹⁵⁾。可児・田中の実験試料は水マンガン鉱の仮像をなすパイロルース鉱であつて、少量の水マンガン鉱を共生していたものであつた疑が大きい。

これらに反して Rode の与えた曲線と解釈は異り、反応生成物は実験条件 (特に雰囲気) によつて相違することを強調した。すなわち、空気中では 350~400°C でパイロルース鉱へ、500~600°C でビクスビ鉱へ移行し、真空中では 350~400°C でビクスビ鉱となり、500~600°C で α 、 β -ハウスマン鉱の混合物へ移行するものと結論した。しかしながら、Rode の実験についての詳細は不明であるので、実験結果のみの比較は困難である。

以上のように、水マンガン鉱の D.T.A 曲線に示されるピークの解釈は種々あるが、350~400°C の吸熱ピークは脱水、酸化で非晶質 Mn_2O_3 、400°C の微小な発熱ピークは非晶質 Mn_2O_3 の結晶化¹⁶⁾、900~1,000°C の吸熱ピークはハウスマン鉱へ移行する還元反応であると妥当に結論される。

菱マンガン鉱の D.T.A は Beck¹⁷⁾、Kulp, Wright and Holmes¹⁸⁾、大塚淳¹⁹⁾等によつてなさ

13) 針谷 宥：鉱物誌，3 (1958)，565.

14) 可児弘一，田中 豊：電化，6 (1938)，366.

15) 可児弘一，田中 豊：電化，7 (1939)，7.

16) 桐山良一：構造無機化学，III (1954)，152.

17) Beck, C.W. · Am. Mineral., 35 (1950)，985.

18) Kulp, J.L., H.D. Wright and R.J. Holmes : Am. Mineral., 34 (1949)，195.

19) 大塚 淳：工化，60 (1957)，1507.

れている。何れの場合においても $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ の吸熱ピークと、これに引続く鋭い発熱ピークからなっている。菱マンガン鉱の D.T.A に示されるピーク温度の変化は Mn に対する Fe, Ca 等の置換量, 結晶度, 不純物の混合量比等によつて影響されることが大きい。吸熱反応は菱マンガン鉱の分解 ($\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$) により, 発熱反応は MnO の酸化 ($3\text{MnO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}$) によつてハウスマン鉱を形成するための反応と説明されている²⁰⁾。

長法鉱山産マンガン鉱物の D.T.A 曲線を見ると, 370°C , 960°C の吸熱ピークと 400°C の発熱ピークは水マンガン鉱, 640°C の吸熱ピークと 770°C の鋭い発熱ピークは菱マンガン鉱に起因していることは明らかである。両者の混合量比によつてピークの振幅が比例的に増減していることは当然である。

水マンガン鉱と菱マンガン鉱の混合で生じたと推定される 570°C の吸熱ピークを解明するために, 各反応終了後の産物を X 線によつて検討した。水マンガン鉱を主とする第 3 図 1 は $500, 800, 1,000^{\circ}\text{C}$, 菱マンガン鉱を主とする 2 は $500, 600, 900^{\circ}\text{C}$ の各温度についてある。それぞれの X

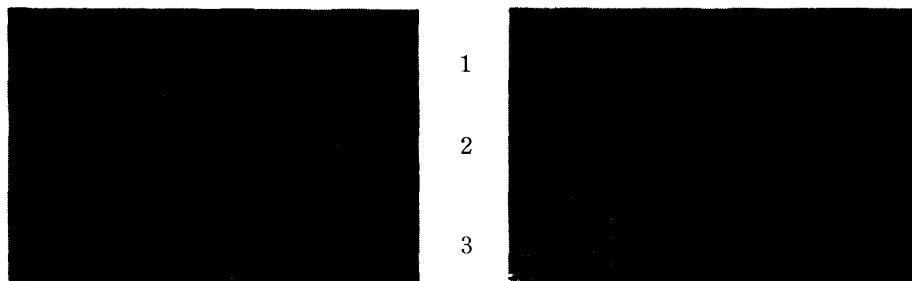


写真4 加熱後の水マンガン鉱の X 線粉末写真

1 : 500°C 2 : 800°C 3 : $1,000^{\circ}\text{C}$

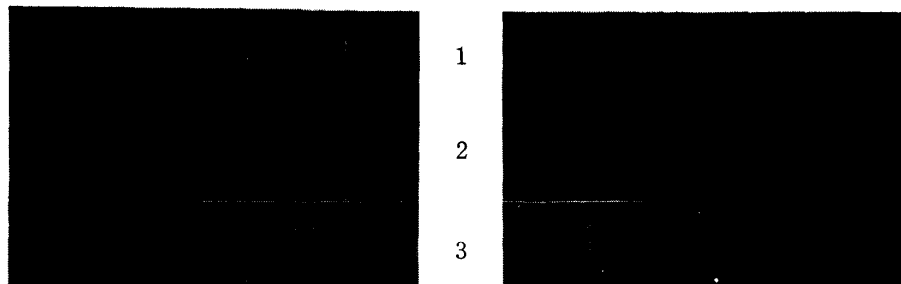


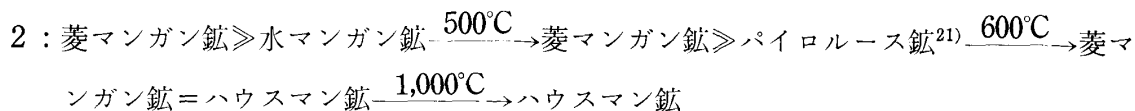
写真5 加熱後の菱マンガン鉱の X 線粉末写真

1 : 500°C 2 : 600°C 3 : 900°C

線粉末写真を写真 4, 5 に, X 線廻折線を第 3, 4 表に掲げた。反応生成物と混合量比 (X 線廻折線の比較強度による) を簡単に示すと下記の通りになる。

1 : 水マンガン鉱 $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ 菱マンガン鉱 $\xrightarrow{800^{\circ}\text{C}}$ パイロルース鉱²¹⁾ $\xrightarrow{800^{\circ}\text{C}}$ ビク
スビ鉱 $\xrightarrow{1,000^{\circ}\text{C}}$ ハウスマン鉱

20) 石原富松, 木越旭一: 選研叢, 8 (1952), 83.



第3表 加熱後の水マンガン鉱のX線粉末廻折線

500°C		800°C		1,000°C		備 考*	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>		
4.89	w	4.85	w	4.91	w		H
		3.81	w				B
3.67	w					R	
3.10	s			3.08	m	R	P
2.90	vs			2.87	w	R	
				2.76	s		H
		2.70	s				H
		2.47	m	2.48	s		B
2.39	w			2.36	m	R	P
		2.34	m				H
2.18	m			2.03	m	R	B
2.11	vw					R	P
		2.01	m				H
2.00	m	1.83	m	1.82	vw	R	P
1.83	w			1.79	m	R	B
				1.692	w		H
1.77	s	1.655	s	1.629	w		B
				1.570	s		H
1.616	m			1.538	s	R	P
		1.564	m				B
1.550	vw	1.528	w	1.434	m	R	P
1.531	vw	1.485	vw			R	B
		1.446	w			R	B
		1.410	s			R	B
1.406	w					R	P
1.379	w	1.381	vw	1.344	w	R	P
		1.351	vw				B
1.306	w	1.298	vw				H
		1.274	m	1.272	m	R	P
				1.226	w		B
				1.193	w		H
				1.178	w	R	H
		1.173	w				B
		1.154	w				B
		1.137	w				B
		1.120	w	1.120	m		B
1.102	w					R	

* R : 菱マンガン鉱 P : パイロルース鉱 B : ビクスビ鉱 H : ハウスマン鉱

500°C における反応生成物は1・2ともにパイロルース鉱と菱マンガン鉱の混合物である。菱マンガン鉱はこの温度で安定であるから、パイロルース鉱の生成は水マンガン鉱の分解に関係して生じたことが考えられる。

Trengove²²⁾ はマンガン鉱物の熱水酸化の実験的研究を行い、菱マンガン鉱は 170°C 以上の水蒸気の存在する雰囲気中で容易に分解、酸化して低結晶度のパイロルース鉱となり、更に 300~400°C の温度範囲では発生する CO₂ が CO となつて還元作用を行うことを報告した。

本実験における水マンガン鉱の脱水温度は Trengove の実験範囲内の温度であるので、水マンガン鉱の分解で生ずる H₂O が共存する菱マンガン鉱の分解を惹起して低結晶度のパイロルース鉱を生じ、更に発生する CO₂ は水マンガン鉱の分解で生じた非晶質 Mn₂O₃ に作用してパイ

21) 低結晶度であるのでX線廻折線の比較強度が小さく、従つて見掛けの混合比が小さくなると考えられる。この点については後述する。

22) Trengove, S.A. : Econ. Geol. 31 (1936), 29.

ロルース鉱を生成したと考えられる。この反応で生成するパイロルース鉱の量は水マンガン鉱と菱マンガン鉱の量比によつて差異を生ずることが考えられ、極端な場合にはパイロルース鉱とビクスビ鉱の組合せになることが予想されるが、本実験ではビクスビ鉱の生成は見られない。

第4表 加熱後の菱マンガン鉱のX線粉末廻折線

500°C		600°C		900°C		備	考*
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I		
		4.88	vw	4.84	w		H
3.65	w					R	
3.09	m					R	P
		3.04	vw(d)	3.06	w		H
2.83	s	2.85	s			R	H
		2.71	s	2.72	s		H
		2.47	m	2.47	s		H
2.39	m					R	P
		2.34	w	2.34	m		H
2.16	m	2.17	w			R	
		2.01	m(d)	2.01	m		H
1.99	m					R	P
		1.84	w	1.83	vw		H
1.82	w			1.81	vw	R	H
1.76	s	1.77	m			R	
		1.655	m	1.655	m		H
1.614	w						P
		1.567	w	1.563	m		H
1.531	w	1.531	w	1.530	s	R	P
1.450	w	1.490	w			R	
				1.431	w		H
1.423	vw					R	
1.400	vw	1.410	m	1.408	w	R	
1.374	w	1.378	w			R	
1.304	w(d)					R	P
				1.268	w		H
1.251	vw(d)					R	
1.221	w(d)					R	
				1.218	w	R	H
1.101	w					R	

* R : 菱マンガン鉱 P : パイロルース鉱 H : ハウスマン鉱

一般に D.T.A 曲線のピーク温度は結晶度の低下によつて低温側にずれることは多くの場合に認められ²³⁾、マンガン鉱物でも例外でない¹¹⁾。本実験で生成したパイロルース鉱のX線廻折線は比較的弱く、また D.T.A の吸熱反応が天然のそれより低温で行われること等は、反応生成物のパイロルース鉱の結晶度が低かつたことを意味するものである。

水マンガン鉱を主とする第3図1は 500°C 附近から反応を開始して 800°C で安定なビクスビ鉱となり、少量含まれる菱マンガン鉱は分解、酸化してハウスマン鉱を形成する。

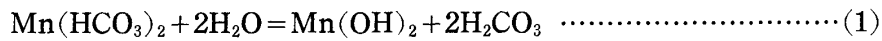
菱マンガン鉱を主とする第3図2の場合にはパイロルース鉱の還元反応と菱マンガン鉱の分解が重合し、複雑に組合つて吸熱ピークとなり、パイロルース鉱が完全にハウスマン鉱へ移行してこの反応は終了する。この反応終了と共に過剰に存在する菱マンガン鉱のみの分解、酸化反応となり、最終的には全てハウスマン鉱を形成する。600°C のX線廻折線がハウスマン鉱と菱マンガン鉱の混合物であることでこの考察が妥当であると考えられる。

本実験の結果、水マンガン鉱と菱マンガン鉱の混合する D.T.A においては、両者の混合量比によつてピークの形、反応機構に差異を生じ、両者の D.T.A 曲線の単なる合成にならないことが明らかになつた。天然においてはこのようなマンガン鉱物の組合せからなる鉱石は普通に見られるので、人工混合物について実験中である。

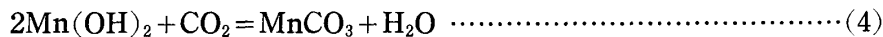
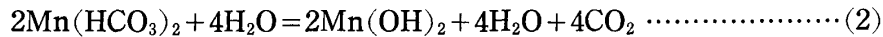
23) 南部松夫：選研彙，11 (1955), 36.

6. 成 因 考 察

含マンガン炭酸塩溶液から含水酸化マンガンが生成する反応式を Tillmans は次式のように示した²⁴⁾.



Savage²⁵⁾ は上式の反応から Mn を沈澱させるために O と CO₂ を5日間に亘つて通じたが、Mn の沈澱を見なかつた。従つて(1)式の反応で生ずる Mn(OH)₂ は溶液中に存在することを確かめ、溶液の pH を変化して pH : 7.1 の弱アルカリ性で始めて Mn が沈澱することを見出し、更に水マンガン鉱と菱マンガン鉱の生成を次式のように示した。



すなわち、含マンガン炭酸塩溶液が水の表面或は攪拌状態等の環境で Mn(OH)₂ を生じ、弱アルカリ性の条件下で酸化、脱水して水マンガン鉱を沈澱し、次で水溶液が弱酸性となつた後(4)式によつて菱マンガン鉱を沈澱する。従つて、肉眼的、顕微鏡に認められる鉱石の縞状構造は、律動的な環境変化を鋭敏に反映した生成過程を示すものにほかならない。

また、離溶共生組織に類似する微細組織は、沈澱時の一鉱物と沈澱途中に包有された微量の他鉱物の結晶化が同時に進行したものと考えられる。

このように本鉱床産マンガン鉱物の生成は、環境に対応した沈澱が行われたものであるが、混合鉱物の生成は一鉱物の沈澱に伴う pH の変化を少量の他鉱物の生成で補いつつ、ほぼ一定の pH を保つて沈澱が継続したものと考えられる。

本鉱山の各鉱床は小規模で、かつ断続しているが、ほぼ同一層準に位置する。鉱床下磐の緑色角礫凝灰岩は著しい粘土化作用を受けているに反し、上磐の頁岩は何らの変質の跡がない。従つて本鉱床は緑色角礫凝灰岩の推積後、頁岩の推積前に形成されたものであろう。

7. 総 括

(1) 北海道長法鉱山は新第三紀層中に胚胎するマンガン鉱床であつて、緑色角礫凝灰岩を下磐とし、頁岩を上磐とする小規模な層状鉱床である。

(2) マンガン鉱石は水マンガン鉱と菱マンガン鉱からなり、両鉱物が共生して縞状、皮殻状構造をなす。

(3) 水マンガン鉱と菱マンガン鉱の顕微鏡下の性質、X線廻折線、D.T.A曲線は従来の記載に一致する。

(4) D.T.A 曲線に両鉱物のピーク以外の 570°C の吸熱ピークが出現した。この吸熱ピークは水マンガン鉱の脱水反応が共生する菱マンガン鉱に反応して生じたパイロルース鉱の存在によるものである。

(5) 水マンガン鉱と菱マンガン鉱が共生組織を示す産状から、本鉱床の形成は含マンガン炭酸溶液が環境の変化を反映し、pH の変化に対応して、それぞれの鉱物を沈澱、生成したものと帰納される。

本研究を発表するに当り、研究の機会を与えられ、かつ懇切な御指導、御鞭撻を賜つた東北大学理学部竹内常彦教授、本研究所南部松夫助教授に心から感謝の意を表す。また、貴重な試料を恵送され、かついろいろ御教示を与えられた富士製鉄株式会社室蘭製鉄所研究所林高朗氏に感謝する。

24) Tillmans, J. : J. Gasbel. u. Wasser. 57 (1914), 713.

25) Sarage, W.S. : Econ. Geol. 31 (1936), 278.