

# 水マンガン鉱の仮晶を有する 2, 3 の パイロルース鉱について

南部松夫\* 岡田広吉\* 桜井欽一\*\*

Some Pyrolusite Pseudomorphs after Crystals of Manganite in Japan. By  
Matsuo NAMBU, Kôkichi OKADA and Kin-ichi SAKURAI

Perfect pseudomorphs of pyrolusite after crystals of manganite were newly discovered in fourteen localities in Japan. These crystals 0.1 to 5 mm in size occur in cavities and veinlets of massive manganese dioxide ores mainly composed of cryptomelane, pyrolusite and ramsdellite. In this report morphological, optical, thermal and X-ray diffraction studies were made of samples from three localities, namely, Hayaseno Mine, Aomori Prefecture, Yunosawa Mine, Hokkaido and Hiroya, Niigata Prefecture. Crystals are commonly prismatic in habit with  $c(001)$  and  $d(210)$  prominent, sometimes  $m(110)$ ,  $b(010)$ ,  $c(001)$  and  $f(021)$  subordinate and less often tabular parallel to the  $C$  axis. Faces in prism zone are often striated parallel to  $(001)$ . Crystals from Yunosawa Mine are pseudomorphs, with pyrolusite and relict manganite in their interior, pyrolusite in the exterior parts, as the microscopic examination of polished sections showed.

(Received Nov. 5, 1959)

## 1. 緒 言

本邦の水マンガン鉱の産出は第三紀層中の浅熱水性マンガン鉱脈またわ層状マンガン鉱床に伴うもの<sup>1)</sup>と古期堆積岩中の層状マンガン鉱床の露頭部に産するもの<sup>2)</sup>が殆んど大部分を占めている。多くの場合、黒色塊状二酸化マンガン鉱(パイロルース鉱、クリプトメレーン鉱およびラムスデル鉱を主とする)と共生し、これらを脈状に貫き、あるいは空隙部に柱状の自形結晶として産するが、塊状緻密体として産することも珍しくなく、また稀に菱マンガン鉱と縞状構造を示すもの<sup>3)</sup>や自形ないし半自形の結晶が多数集合して団鉱(いわゆる芋マンガ)をなす場合等<sup>4)</sup>が知られている。

第三紀層中の水マンガン鉱の大部分は浅熱水性鉱液あるいは火山に伴う噴気作用ないし温泉作用によつて初成的に晶出したものと思われる。古期堆積岩中のものは露頭部にのみ存在するので、炭酸マンガン鉱、珪酸マンガン鉱等が地表水あるいは地下水の影響によつて生じたものと考えられるが、一部には熱水変質によるものもあるかも知れない<sup>5)</sup>。

水マンガン鉱は天然の環境において酸化脱水し易い鉱物であつて、諸外国<sup>6)</sup>では本鉱よりパイロルース鉱に変化した多数の例が報告され、また水マンガン鉱後のサイロメレーン鉱、ブラウン鉱、ハウスマン鉱等が知られている。しかし本邦ではかかる研究が行われず、例えば日本鉱物誌第3版<sup>7)</sup>には、たんに結晶形態より判断して水マンガン鉱と同定した結果が記載されている。もつとも同書の編者は本邦産水マンガン鉱の一部が仮晶を示すパイロルース鉱である可能性を指摘し、同書に次のごとく付言している。「我国産水マンガン鉱の結晶もその一部は或は水マンガン鉱後の軟マンガン鉱に属するかも知れず、今後の研究に俟つ。」

選鉱製錬研究所報告 第314号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\* 国立科学博物館

1) 南部松夫、岡田広吉：昭和35年日本鉱山地質学会講演予定。

2) 南部松夫：北上山地の2, 3のマンガン鉱床調査報告。(1958), 5.

3) 岡田広吉：選研彙, 14 (1958), 76.

4) 高須新一郎：鉱物誌, 3 (1957), 331.

5) 吉村豊文：日本のマンガン鉱床。(1952), 89.

6) Palache, C., H. Berman and C. Frondel: The System of Mineralogy. 7th ed. I (1944), 646.

7) 伊藤貞市、桜井欽一：日本鉱物誌. 3版, 上 (1947), 220.

筆者等はこれまで肉眼的に水マンガン鉱とされていた各地の結晶の結晶形態, 化学組成, X線廻折線, 示差熱分析曲線について吟味したところ, 試料の過半数が水マンガン鉱後のパイロルース鉱であることが判明したので, 結果の概要を報告する。

## 2. 水マンガン鉱後のパイロルース鉱仮晶

パイロルース鉱は前述のごとく通常塊状や他の鉱物の仮晶として産するが, Bohemia の Platten<sup>8)</sup> におけるがごとく自形の結晶としても稀に産し, polianite<sup>9)</sup> と呼ばれる。いまX線のパイロルース鉱と確定された試料が, 結晶である場合, この結晶形態を吟味すれば, 問題とする試料が仮晶であるか, 自形の結晶であるかの判別はさして困難でない。しかしパイロルース鉱が塊状をなす場合は, ある特別の場合(例えば他鉱物からの変質過程にある場合)をのぞいては, 如何なる成因によるかを決定することは殆んど不可能であろう。この研究で試料はすべて結晶を取扱つたのはかかる理由による。

筆者らがこれまで明かにした水マンガン鉱後のパイロルース鉱仮晶の産地一覧を第1表に掲げた。14産地のうち\*印を付した10産地の地質鉱床は筆者らの一人(M.N.)が調査したが<sup>10)</sup>, 残余の4産地のものは試料について検討したに過ぎないので, 第1表の地質鉱床欄はそれぞれの文献<sup>11-13)</sup>によつた。本邦では第1表以外の産地はいまだ報告されていないが, 今後の検討によつて更に多くの産地が加えられるであろう。

またX線によつて確められた水マンガン結晶産地は下記のごとくである。

- 1) 北海道後志国島牧郡島牧村, 湯ノ沢鉱山\*
- 2)       "       瀬棚郡今金町, 美利加鉱山\*
- 3) 青森県西津軽郡深浦町, 南股鉱山\*
- 4) 秋田県北秋田郡花岡町, 花岡鉱山\*
- 5) 宮城県加美郡宮崎町, 宮崎鉱山\*
- 6) 新潟県南蒲原郡下田村, 大江鉱山<sup>4)</sup>

上記の6鉱山のうち\*印を付した5鉱山のものは筆者らがX線その他の方法によつて確めたものであり, 新潟県大江鉱山のものは高須新一郎<sup>4)</sup>の研究によるものである。もつとも塊状水マンガン鉱の産地は多数知られているが, この場合他の二酸化マンガン鉱物と密に共生して, 分離が困難なものが多い。この例に属するものは北海道千走鉱山<sup>14)</sup>, 同永豊鉱山<sup>14)</sup>, 同福島鉱山<sup>14)</sup>, 同湯ノ沢鉱山<sup>14)</sup>, 同金城鉱山<sup>14)</sup>, 青森県岩崎鉱山, 岩手県大神鉱山, 同高松鉱山等である。以上によつて明かなように, 水マンガン鉱とパイロルース鉱仮晶は同一鉱床では何れか一方のみを産するのが普通であるが, 湯ノ沢鉱山および南股鉱山では双方を産し, 前者にあつては変質過程にある試料も得られる。南股鉱山では大切坑地並までは大部分パイロルース鉱仮晶を主としているが, 新坑(大切坑の下部-13.7m)では漸次水マンガン結晶が多くなり, 二酸化マンガン鉱として売鉱し得ない程である。この様な産状から, 水マンガン鉱のパイロルース鉱化は主として地下水の影響によるものと考えられる。また塊状鉱については, これのみ単独に産することもあるが, 多くの場合水マンガン結晶を伴っている。

本報告で, 第1表に示された14産地のパイロルース鉱仮晶をすべて記載するのは煩雑であるので, 湯ノ沢鉱山, 早瀬野鉱山, 新潟県広谷の3産地のものについてのみ述べることにする。

- 8) Palache, C., H. Berman and C. Frondel: The System of Mineralogy. 7th ed. I (1944), 562.
- 9) パイロルース鉱と polianite ははじめ異種鉱物であるとされていたが, S. John の研究 (Phys. Rev. 21 (1923), 389.) によつて同一鉱物であることが明かになり, この後はパイロルース鉱の自形結晶を polianite と呼ぶようになった。
- 10) 南部松夫: 北上山地の2, 3のマンガン鉱床調査報告。(1958), 8.
- 11) 地質調査所: 日本産産誌, B1-C (1954), 鉱山別の表, 74.
- 12) 吉村豊文: 日本のマンガン鉱床。(1952), 194.
- 13) 益富寿之助: 地学研究, 9 (1957), 193.
- 14) 針谷 宥: 鉱物誌, 3 (1958), 565.

第1表 水マンガングルン後のパイロルース鉱仮晶産地一覧

番号	鉱山名	所在地	地質および鉱床	パイロルース鉱仮晶の産状および共生関係
1 <sup>11)</sup>	湯ノ沢	北海道後志国島牧郡島牧村	第三紀層中の凝灰岩を母岩とする層状二酸化マンガングルン床。	塊状二酸化マンガングルンの空隙部に着生し、水マンガングルン・石英・針鉄鉱と共存する。
2 <sup>12)</sup>	目津府	北海道後志国瀬棚郡今金町	第三紀層中の凝灰岩・砂岩・頁岩を母岩とする層状二酸化マンガングルン床で、一部は花崗岩を下磐とし、ときに瘤状、結核状をなす。	塊状二酸化マンガングルンの空隙に微細結晶が着生する。
3*	南股	青森県西津軽郡深浦町	第三紀層中の凝灰岩を母岩とする層状二酸化マンガングルン床で、上磐または下磐に虎石を伴う。	クリプトメレーン鉱を主とする塊状二酸化マンガングルンの空隙に微細結晶が集合して着生している。稀にパイロルース鉱に変化しない水マンガングルンを認める。
4*	深浦	〃	第三紀層中の凝灰岩と砂岩の間に胚胎する不規則層状二酸化マンガングルン床で、虎石を伴う。	塊状二酸化マンガングルンの空隙に着生する。
5*	岩崎	〃 岩崎村	第三紀層中の砂岩を母岩とする層状二酸化マンガングルン床で、虎石の発達顕著。	クリプトメレーン鉱・ラムスデル鉱を主とする塊状鉱の空隙部に着生し、石英・針鉄鉱を伴っている。なお塊状水マンガングルンも産する。
6*	早瀬野	青森県南津軽郡大鰐町	第三紀層中の石英粗面岩を母岩とする浅熱水性二酸化マンガングルン裂罅充填鉱床。	クリプトメレーン鉱・針鉄鉱・赤鉄鉱・石英を主とする塊状鉱石の空隙部に着生する。
7*	高峰	岩手県九戸郡軽米町	古生層中のチャートを母岩とする二酸化マンガングルン床で下部はブラウン鉱を主とする。	クリプトメレーン鉱の周辺部に発達する。本鉱山の主成分鉱物である。
8* <sup>10)</sup>	舟子沢	〃 大野村	古生層中のチャートを母岩とする層状マンガングルン床で、鉱石はテフロ石・バラ輝石・ブラウン鉱・菱マンガングルンを主とし、酸化帯の発達顕著。	クリプトメレーン鉱を主とする塊状鉱の空隙に着生する。
9*	立川	〃	古生層中のチャートを母岩とする層状マンガングルン床で、鉱石はブラウン鉱を主とする。地表部に酸化帯を有す。	塊状パイロルース鉱の空隙部に着生する。他に赤鉄鉱・絹雲母・石英を伴う。
10* <sup>10)</sup>	高松	〃 山形村	8)に同じ	ラムスデル鉱とクリプトメレーン鉱を主とする塊状鉱の空隙部に着生または、細脈状をなす。石英・針鉄鉱・赤鉄鉱を認める。
11*	九戸	〃	7)に同じ	クリプトメレーン鉱・針鉄鉱を主とする塊状鉱の空隙に着生する。
12*	横地	〃 大野村	古生層中のチャートを母岩とする層状鉱床。鉱石はブラウン鉱・テフロ石・バラ輝石・菱マンガングルンを主とする。	クリプトメレーン鉱を主とする二酸化マンガングルンの空隙部に石英と共生する。
13		新潟県東蒲原郡上川村広谷	第三紀層中の石英粗面岩を母岩とする浅熱水性鉱床。	ラムスデル鉱を主とする塊状鉱の空隙部に石英と伴って着生している。
14 <sup>13)</sup>	吉兆	京都市上京区鷹ヶ峰	古生層中の塊状チャートを下磐、千枚チャートを上磐とする層状鉱床で、露頭部は酸化帯をなす。鉱石は菱マンガングルン・バラ輝石・テフロ石を主とする。	塊状二酸化マンガングルンの空隙部に微細な結晶が着生している。

早瀬野鉱山ではクリプトメレーン鉱に少量の針鉄鉱、赤鉄鉱および石英を混える塊状鉱石の空隙部に長さ 1~5mm 大の多数のパイロルース鉱仮晶が、短柱状をなして着生し、塊状鉱との接合部分は長さ 0.05 mm 内外の結晶が、石英と密雑している。この状態を写真1および第1図に示す。パイロルース鉱仮晶は前記の外に塊状鉱を細脈状ないし網状に貫くこともある。本鉱山では現在月産約 30t の黒色酸化鉱を出産しているが、鉱石の40%以上はパイロルース鉱仮晶によつ

て占められている。この假晶は昔から多くの人々によつて注目され、2, 3の測角結果<sup>15~16)</sup>が発表されているが、何れも水マンガン鉱として取扱われている。

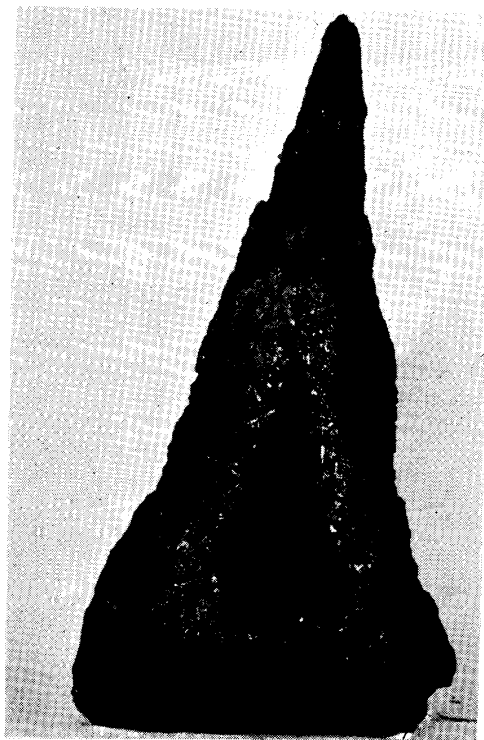
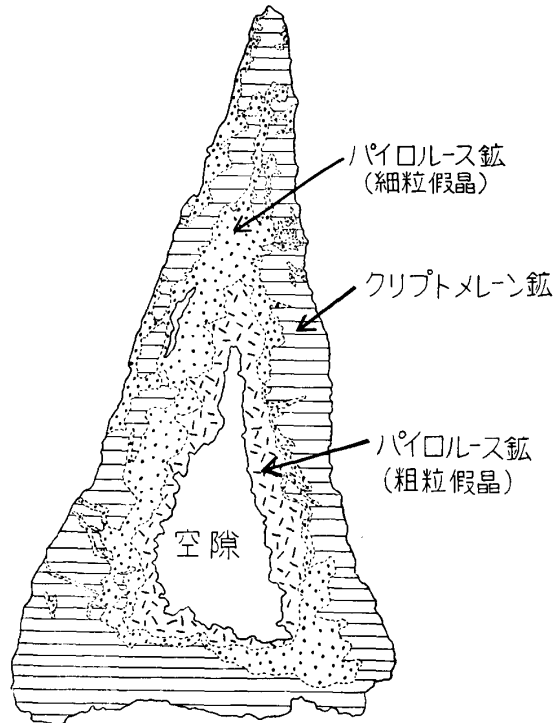


写真1 塊状クリプトメレン鉱の空隙に発達するパイロルス鉱假晶

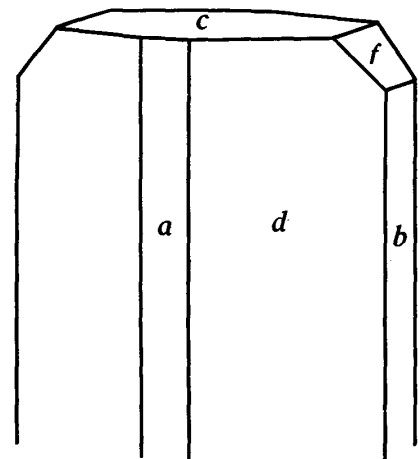


第1図 パイロルス鉱假晶の産状を示す説明図 (写真1をトレースしたもの)

第2表 早瀬野鉱山産パイロルス鉱假晶の測角値

結 晶 面	実 測 値		計 算 値****	
	$\rho$	$\varphi$	$\rho$	$\varphi$
c (001)	0°00'	—	0°00'	—
f (021)	47°30'	0°00'	47°27'½	0°00'
b (010)**	90°00'	〃	90°00'	〃
d (210)*, ****	〃	65~68°	〃	67°07'
a (100)***	〃	89~90°	〃	90°00'

\*: 基準面  
 \*\*: 劈開面  
 \*\*\*: 連続反射をなす  
 \*\*\*\*:  $a : b : c = 0.8441 : 1 : 0.5448$ ,  $\beta = 90°00'$ による。以下同様



第2図 早瀬野鉱山産パイロルス鉱假晶の結晶図

いま新たに測定した測角値の一例を第2表に、この結晶図を第2図に示した。この結晶は長さ約4mm、径約1mmで、c軸に長い柱状をなしている。測角した面はc (001), f (021), d (210), a (100), b (010)。

15) 高田愛次郎: 地質雑, 22 (1915), 427.  
 16) 中島欽三: 地質雑, 24 (1917), 222.

これらの結晶面のうち  $c, d$  が主であるが,  $f, a, b$  もやゝ明かである.  $c$  は粗鬆で光沢鈍く,  $a, d$  は連続反射を示す. なおこれらの外に  $m (110)^{17}$ ,  $l (120)^{17}$  および  $h (410)^{15}$  の存在が知られている.

湯ノ沢鉄山のパイロルース鉄仮晶は塊状二酸化マンガニ鉄の空隙に晶群をなして産する. 大きさは  $a$  軸に 2mm,  $b$  軸に 3mm,  $c$  軸に 1.5mm 程度のものである. また塊状鉄の表面に多数の結晶が集合して着生し, 腎臓状を示すことも稀でない. 測角値の一例を第3表に, その結晶図を第3図-Bに示す. なお同図-Aのごとく平行連晶(?)をなす場合も稀に認められる. 測角した結晶面は

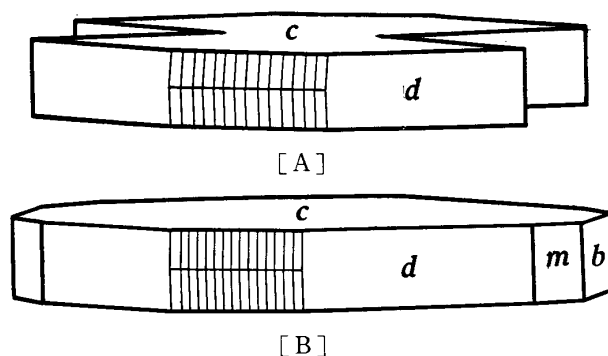
$$c (001), b (010), m (110), d (210), [a (100)].$$

第3表 湯ノ沢鉄山産パイロルース鉄仮晶の測角値

結 晶 面	実 測 値		計 算 値	
	$\rho$	$\varphi$	$\rho$	$\varphi$
$c (001)$	0°00'	—	0°00'	—
$b (010)$	90°00'	0°00'	90°00'	0°00'
$m (110)$	〃	49°58'	〃	49°50'
$d (210)^*$	〃	67°12'	〃	67°07'
$a (100)^{**}$	〃	〃	〃	90°00'

\*: 基準面

\*\* :  $a$  は  $d$  の反射のほか広範囲の集団反射をなす



第3図 湯ノ沢鉄山産パイロルース鉄仮晶の結晶図  
条線は微斜面と  $d$  の繰り返しよりなる

服部富雄<sup>17)</sup>はこれらの結晶面の外  $E (320)$ ,  $e (011)$ ,  $\epsilon (205)$  を測定している. 晶相は  $b$  軸に長い板状をなし,  $c, d$  を主とし,  $m, b$  は細く, これを欠くこともある.  $c$  は平滑であるが, しばしば鱗状の蝕丘がある.  $a$  は  $(h0l)$ ,  $(h0\bar{l})$  の2つの区に別れ, 各区は  $d$  その他の面の繰り返しからなる粗な条線からなっている. しかもいろいろな集団反射を示し, 正確な実体を捉え難い.

新潟県広谷のものは塊状二酸化マンガニ鉄の空隙に産する. 塊状鉄と直接する部分はやゝ細粒の, しかも粒度を異にするパイロルース鉄仮晶と石英が縞状に配列し, 最外部に長さ数 mm の結晶が  $c$  軸を横にして着生し, また塊状鉄の表面に湯ノ沢式の結晶を表面につけて腎臓状をなすこともある. 測角の一例を第4表に, この結晶図を第4図に示す. 測角した面は

$$c (001), d (210), m (110), b (010).$$

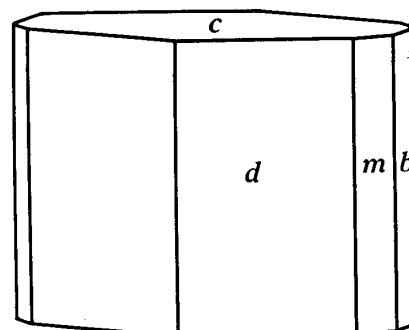
第4表 広谷産パイロルース鉄仮晶の測角値

結 晶 面	実 測 値		計 算 値	
	$\rho$	$\varphi$	$\rho$	$\varphi$
$c (001)^{***}$	0°00'	—	0°00'	—
$b (010)^{***}$	90°00'	180°00'	90°00'	180°00'
$d (210)$	〃	67°10'	〃	67°07'
$m (110)$	〃	50°00'	〃	49°50'
$b (010)$	〃	0°02'	〃	0°00'
$d (210)^*, ***$	〃	293°00'	〃	292°53'

\*: 基準面

\*\* : 劈開面

\*\*\* : 著るしい集団反射をなす



第4図 広谷産パイロルース鉄仮晶の結晶図

晶相は  $c, d$  を主とする短柱状をなし,  $m, b$  を欠くことがある.  $d$  は多くの微斜面を有することがあり,  $c$  は粗鬆で, 蝕丘が認められる.  $a$  軸に 2mm,  $b$  軸に 3mm,  $c$  軸に 4mm 程度

17) 服部富雄: 北海道産鉄物の形態的研究, 北大理地鉄卒論 (手記), (1949).

のことが多い。また既述のごとく、結晶は横たおしになつているため両端を現わすことが多い。

### 3. 顕微鏡下の観察

3産地のパイロルース鋳仮晶はいづれも鋼灰色で、金属光沢に富み、肉眼的に水マンガニ鋳と区別することは困難である。しかし前者の条痕は黒灰色であるに対し、後者は暗赤褐色で、このことは両者の最も簡便な識別法であるが、水マンガニ鋳が部分的にパイロルース鋳化している場合は判定困難である。

パイロルース鋳仮晶の反射顕微鏡下の性質は W. Uytendogaardt<sup>18)</sup> や P. Ramdohr<sup>19)</sup> の著書に記載されているパイロルース鋳にほぼ一致するので、こゝではくわしい記述を行わない。両者の主な相違点は水マンガニ鋳の反射色が灰色であるに反し、パイロルース鋳仮晶は銀白色で、反射率が極めて高いことである。かつ多色性および異方性ともにパイロルース鋳仮晶の方が顕著である。

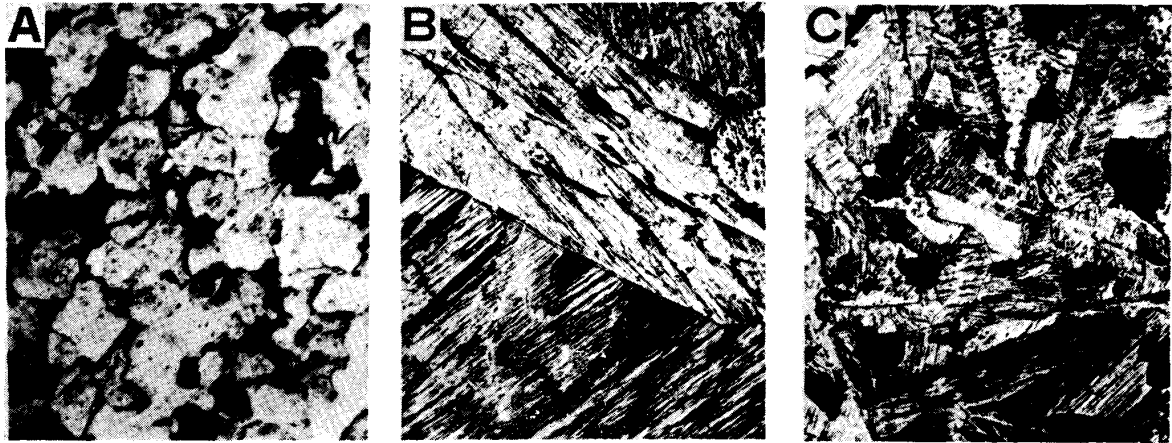


写真2 早瀬野鋳山産パイロルース鋳仮晶の反射顕微鏡写真

- A : 細粒部のC軸に垂直な研磨面 (×258)  
 B : 粗粒部のC軸に平行な研磨面 (×71)  
 C : 細粒部のC軸に平行な研磨面 (×71)

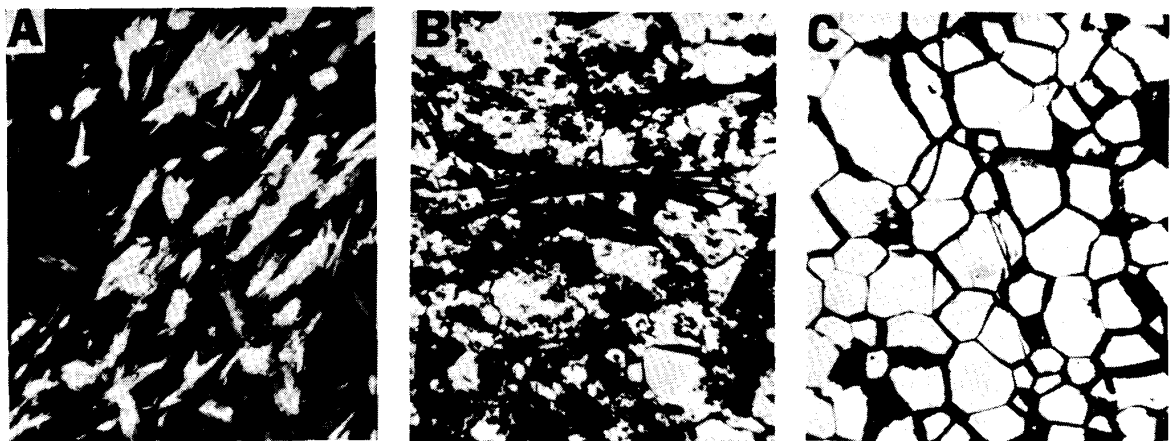


写真3 広谷産パイロルース鋳仮晶の顕微鏡写真

- A : 石英(黒)と共生するパイロルース鋳仮晶(反射, ×258)  
 B : 塊状鋳を貫くパイロルース鋳仮晶(透過, ×65)  
 C : 石英(白)粒間を填めるパイロルース鋳(透過, ×65)

写真2に早瀬野鋳山のパイロルース鋳仮晶の反射顕微鏡写真を示す。AはC軸にほぼ垂直、B、C

18) Uytendogaardt, W. : Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals. (1951), 176.

19) Ramdohr, P. : Die Erzminerale und Ihre Verwachsungen. (1955), 771.

はC軸にほぼ平行な研磨面である。写真 3-A は広谷産のもので石英の集合体中に発達するバイロルス鉱仮晶集団を示す。写真 4 は湯ノ沢鉱山のものである。A は微細な結晶群の、B は単一結晶の研磨面である。A では主として水マンガン鉱の結晶粒の接合面および劈開面より漸次バイ

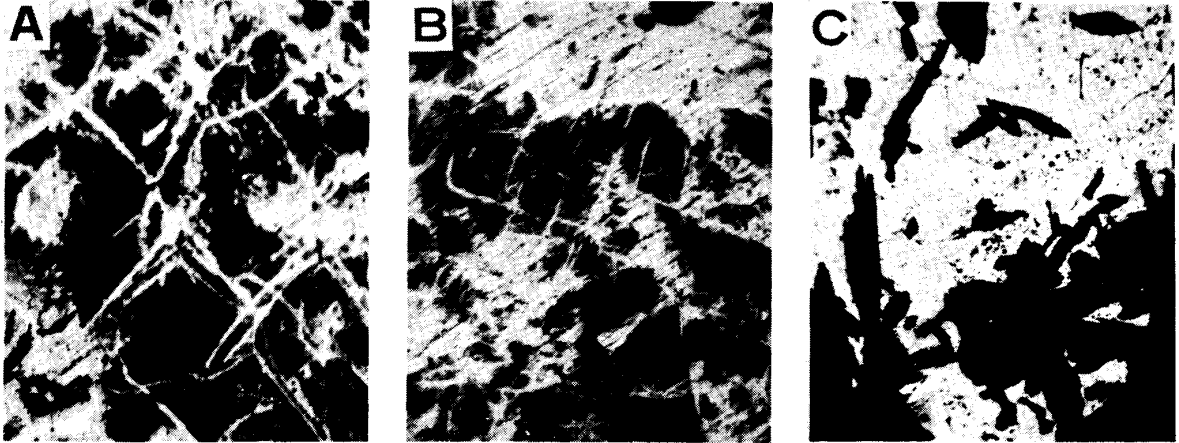


写真4 湯ノ沢鉱山産バイロルス鉱仮晶の顕微鏡写真

- A : 水マンガン鉱(黒)の結晶粒間がバイロルス鉱(灰)化している状態(反射, ×258)  
 B : 水マンガン鉱(黒)単結晶の周辺部および劈開にそってバイロルス鉱(灰)化している状態(反射, ×258)  
 C : 石英(白)と共生するバイロルス鉱仮晶(透過, ×65)

ロルス鉱に変化している状態を示しており、Bではバイロルス鉱仮晶の中心部に、なお未変化の水マンガン鉱が骸晶として残留していることが明瞭に読取れる。これらの試料は水マンガン鉱結晶のバイロルス鉱化を確実に裏付ける点で極めて重要である。

水マンガン鉱の薄片は光を透過させ、この光学性を測定することが出来るが、バイロルス鉱は殆んど光を透さない。写真 4-C に塊状鉱との接合附近で、石英と共生するバイロルス鉱仮晶を示す。写真 3-C は石英粒間を埋めて網目組織をなすバイロルス鉱を示し、Bは石英に富む塊状鉱を後期のバイロルス鉱仮晶が貫ぬいている状態を示す。

#### 4. バイロルス鉱仮晶の化学組織

第5表に3産地の結晶の化学分析結果を1例づつ掲げる。MnO+O は94.46~95.61%の範囲にあつて、ほぼ純粋なバイロルス鉱であることを示しているが、広谷のものには1.69%のSiO<sub>2</sub>を含み、少量の石英が混入していることを示している。またH<sub>2</sub>O(+)は何れの場合も1%以下で、水マンガン鉱の大部分が脱水を完了していることが窺える。ただし湯ノ沢鉱山のものには0.95%のH<sub>2</sub>O(+)を含み、比較的多いが、前述のごとく本鉱山のものにはしばしば水マンガン鉱の骸晶が含まれているので、この存在に由来するものであろう。

第5表 バイロルス鉱仮晶の化学分析値(wt%)

成分	早瀬野	湯ノ沢	広谷
MnO	77.63	78.58	77.26
O	17.44	17.03	17.20
SiO <sub>2</sub>	0.41	0.57	1.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.08	0.20	0.44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.16	0.28
CaO	0.14	0.07	0.25
MgO	1.81	0.43	1.19
BaO	0.06	0.08	0.26
K <sub>2</sub> O	0.06	0.06	0.08
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.10	0.14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.34	0.14	0.24
H <sub>2</sub> O(+)	0.02	0.95	0.07
H <sub>2</sub> O(-)	0.26	0.72	0.54
合計	99.45	99.09	99.64

#### 5. バイロルス鉱仮晶のX線廻折線

3試料のX線廻折線を第6表に示す。この結果を J.D. Hanawalt ら<sup>20)</sup>および J. Garrindo<sup>21)</sup>

20) Hanawalt, J.D., H.W. Rinn and L.K. Frevel: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10 (1938), 457.

21) Garrindo, J.: Bull. Musée et Laboratoire Minéral et Géolog., Facul. Sci., Lisbonne, 20-21 (1953), 96.

がパイロルース鉱について測定した結果と比較すると面間距離および比較強度が良好な一致を示す。なお湯ノ沢鉱山の 3.44 Å, 2.66 Å の廻折線は水マンガン鉱の廻折線を示し, このことは反射顕微鏡下の観察事項ともよく調和する。また広谷の 4.11 Å, 2.58 Å, 1.48 Å の廻折線は針鉄鉱の

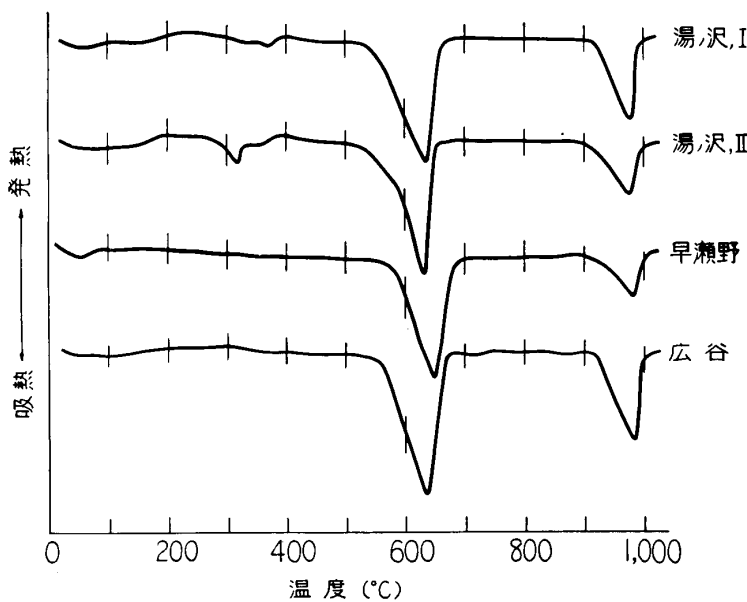
第6表 水マンガン鉱後のパイロルース鉱仮晶のX線廻折線

J.D. Hanawalt et al (1938)		J. Garrido (1950)		早 瀬 野		湯 ノ 沢		広 谷	
d(KX)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
3.11	1.00	3.118	10	3.13	s	*3.44 3.14 *2.66	w vs w(d)	**4.14 3.17	m(d) vs
2.40	0.50	2.404	9	2.41	w	2.43	m	**2.58 2.44	w m(d)
2.21	0.04	2.202	2	2.21	w(d)	2.22	vw		
2.12	0.12	2.108	7	2.11	m	2.13	m	2.14	m(d)
1.98	0.04	1.954	4	1.98	w	1.98	w	1.99	w
1.62	0.50	1.622	10	1.62	s	1.63	s(d)	1.63	s
1.56	0.12	1.555	8	1.56	m(d)	1.56	m	1.56	m
1.440	0.08	1.434	6	1.44	w	1.44	w	**1.48 1.44	w w
1.390	0.04	1.393	3	1.39	vw	1.39	w	1.40	w
		1.308	2						
1.303	0.16	1.302	8	1.30	m(d)	1.30	m(d)	1.30	m(d)
		1.250	1						
		1.201	2						
		1.160	2	1.15	vw	1.16	vw	1.16	vw
1.050	0.04	1.120	3	1.12	w	1.12	vw	1.12	vw
1.001	0.04	1.054	7	1.05	m	1.05	m	1.06	m

\*: 水マンガン鉱の廻折線  
 \*\*: 針鉄鉱の廻折線

廻折線と一致する。この試料を薄片にして検査した結果水マンガン鉱に伴つて, 少量の針鉄鉱が存在していることを確認した。

6. パイロルース鉱仮晶の示差熱分析曲線



第5図 パイロルース鉱仮晶の示差熱分析曲線

比較すると二つの吸熱ピークを有することは同じであるが, 温度はやや低い。しかし R. C.

3 試料の示差熱分析曲線を第5図に示す。各試料は 0.5g 使用し, 温度上昇率は 10°C/min である。何れも 635~650°C の顕著な吸熱反応と 975~980°C のやゝ明瞭な吸熱反応とによつて特徴づけられている。前者はパイロルース鉱が酸素を失つてビキンピ鉱に変化することに帰因し, (2MnO<sub>2</sub>→Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+O) 後者はビキンピ鉱がさらに酸素を失つてハウスマン鉱化することによる。(3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→2Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+O) この結果を J. L. Kulp および J. N. Perfetti<sup>22)</sup> の結果と

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



Mackenzie<sup>23)</sup>によると、最初のピークは 650~700°C、次のピークは 950~1050°C の範囲で変化することが述べられており、また筆者らが他産地の多数のパイロルース鉱について行つた結果もほぼ同様の傾向を示している。この温度差は実験条件の差異に基く外、試料の結晶度や不純物の影響によるものと考えられる。なお H.F. McMurdie, E. Golovato<sup>24)</sup> および E.J. Rode<sup>25)</sup> によると約 1,200°C において  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$  の転移によるピークが存在すると報告されているが、筆者等は 1,000°C まで行つたに過ぎないので、この点を確認することは出来なかつた。

湯ノ沢鉱山の示差熱分析曲線には上記の顕著な 2 個のピークの他に、I 曲線では 370°C の、II 曲線では 315°C の小さな吸熱ピークが認められる。これらは何れも少量含まれる不純物の影響によるもので、前者は水マンガン鉱の脱水により、 $(2\text{MnOOH} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O})$  後者は針鉄鉱の結晶水の脱水によるものである。 $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O})$

## 7. 考 察

これまで述べたところによつて、本邦に産する初生水マンガン鉱結晶の過半数はパイロルース鉱仮晶として存在することが明らかとなつたが、パイロルース鉱以外の二酸化マンガン鉱仮晶は見出せなかつた。もちろん更に試料を豊富にして研究すれば、諸外国の例に徴しても、今後他鉱物の仮晶が発見せられる可能性を残している。しかし筆者らがこれまで調べた結晶個数が相当の数にのぼるにもかかわらず、全く検出し得なかつたことは水マンガン鉱が地表近くにおいてはパイロルース鉱以外の仮晶を形成し難いものと解釈して差支えないであらう。

クリプトメレーン鉱およびサイロメレーン鉱の化学組成はそれぞれ  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ ,  $\text{BaMn}^2\text{Mn}_8^4\text{O}_{16}(\text{OH})_4$  とされている。したがつて水マンガン鉱 ( $\text{MnO} \cdot \text{OH}$ ) が両者に変化するには、その酸化脱水過程で相当量の K あるいは Ba の附加が行はなければならない。一般に、地表近くで風化現象が起る場合、地表水または地下水に K や Ba が含まれているので、水マンガン鉱の変質過程でこれらの元素が、吸着その他の現象で富化されることは当然考えられる。しかしかかる場合水マンガン鉱後の仮晶に変形が起るであろうことは想像に難くない。したがつてクリプトメレーン鉱およびサイロメレーン鉱の完全な仮晶は期待薄というべきであつて、むしろ両者の塊状鉱が形成され易いと考えるのが妥当であらう。もつとも最近の報告によると K, Ba およびその他の不純物の極めて少ないクリプトメレーン鉱やサイロメレーン鉱<sup>26~27)</sup> の存在が知られているので、もし今後両者の仮晶が発見される場合はかかる K や Ba 含有量の少ない種である可能性が多いであらう。

これに反しラムスデル鉱仮晶が生じ難いことに関する問題は前二者の場合より遙かに複雑である。本鉱は通常塊状をなして多産し、しばしばパイロルース鉱仮晶と共存し、しかも化学組成はパイロルース鉱と共に  $\text{MnO}_2$  であるので、水マンガン鉱仮晶としての存在が予想されるにもかかわらず、筆者らも、また諸外国でも発見されていない。これまでラムスデル鉱とパイロルース鉱の相互関係についての研究は多数あるが、これらによると前者は後者より不安定で、人工鉱物<sup>28)</sup>でも、また天然においてもラムスデル鉱よりパイロルース鉱に変化した例が報告されている。例えば Butte 鉱山<sup>29)</sup>では  $\text{MnCO}_3$  がはじめラムスデル鉱に変じその後ラムスデル鉱がパイロルース鉱に変化している。したがつて水マンガン鉱の場合も  $\text{MnOOH} \rightarrow \gamma\text{MnO}_2 \rightarrow \beta\text{-MnO}_2$  の変化が考えられる。しかし筆者らの研究範囲ではかかる例は見出されていない。これは恐らく酸化環境

23) Mackenzie, R.C. : The Differential Thermal Investigation of Clay. (1957), 320.

24) McMurdie, H.F. and E. Golovato : J. Res. Nat. Bur. Stand. 41 (1948), 589.

25) Rode, E.J. : Trans. 1st Congr. Thermogr. Kazan, (1953), 219.

26) Gruner, J.W. : Am. Min. 28 (1943), 497.

27) Yurk, Yu. Yu. and E.T. Shuyukov : Deporidi Akad. Nauk. Ukr, S.S.R. (1958), 1349. (C.A. 55 (1959), 7867 I による)

28) 例えば Cole, W.F., A.D. Wadsley and A. Walkley : Trans. Electrochem. Soc. 92 (1942), 133.

29) Allsman, P.L. : Mining Eng. 8 (1956), 1110.

だけの問題でなく、結晶構造上の問題ともからみ合っていると思われるが、いまだ判然とせず、今後に残された大きな問題である。

## 8. 総 括

従来本邦で水マンガン鉱とされていた多数の結晶の結晶形態、顕微鏡下の性質、化学組成、X線廻折線および示差熱分析曲線を検討したところ、14産地のものが水マンガン鉱後のパイロルース鉱であることが判明した。本報告にはこれらのうち青森県早瀬野鉱山、北海道湯ノ沢鉱山および新潟県広谷の3産地のものを記載した。結果は次のごとくである。

1. 従来結晶形態の特徴より水マンガン鉱といわれていた結晶の一部は結晶構造上より明らかに水マンガン鉱であるが、過半数は水マンガン鉱の仮晶をなすパイロルース鉱である。しかしパイロルース鉱以外の二酸化マンガン鉱仮晶はいまだ見出せない。
2. パイロルース鉱仮晶の鉱物学的性質は結晶形態をのぞけば、ポリアン鉱および塊状パイロルース鉱の諸性質とよく一致する。
3. 湯ノ沢鉱山のパイロルース鉱仮晶の中心部には骸晶状の水マンガン鉱が残存し、水マンガン鉱結晶の周辺部および劈開にそってパイロルース鉱化が進捗したことを明瞭に示している。
4. 同一鉱床では水マンガン鉱結晶とパイロルース鉱仮晶の何れか一方が存在するのが普通であるが、湯ノ沢、南股両鉱山ではこれら双方を産する。両鉱山の場合は水マンガン鉱結晶が初成的に晶出してから現在に至るまでの環境が部分的に差違があつたものと解釈される。

本研究について御協力頂いた鈴木勝学士および花岡鉱山のマンガン鉱を恵与された同鉱山探査課に深謝する。