

# 青森県南股鉍山産マンガン鉍石の鉍物組成

## —とくにラムステル鉍の産出について

南部松夫\* 岡田広吉\*

Mineral Composition of Manganese Ores from Minamimata Mine, Aomori Prefecture, with Special Reference to the Occurrence of Ramsdellite. By Matsuo NAMBU and Kōkichi OKADA.

The bedded manganese ore deposits of Minamimata Mine occur in the bentonite clay consisting of montmorillonite, zeolite, cristobalite, quartz and feldspar of the middle-lower Miocene green tuff formation. Manganese ore minerals in the lower zones of deposits are pyrolusite, cryptomelane, manganite, birnessite, todorokite and ramsdellite (the second occurrence in Japan), but in the oxidized zones, manganite is altered to pyrolusite. These manganese minerals were studied by means of X-ray powder method and differential thermal and chemical analyses.

(Received May 26, 1961)

### 1. 緒 言

ラムステル鉍の発見は二酸化マンガン鉍物のうちで、パイロルース鉍に次いで古いにも拘らず、この産出例は甚だ稀で、これまで世界で数カ所の産地が知られているに過ぎず、他の二酸化マンガン鉍物が各地で量産する事実に対し、注目に値する。南股鉍山は第3紀中新世の堆積岩中に胚胎する層状の酸化マンガン鉍床で、二酸化マンガン鉍物として、クリプトメレーン鉍・パイロルース鉍・ラムステル鉍・バーネス鉍を、含水酸化マンガン鉍として、轟石・水マンガン鉍を産し、この種の鉍床の成因を知る上で、非常に興味深い鉍床である。この報告ではラムステル鉍を中心として、上記諸鉍物の産状と性状について述べ、併せて一部の鉍物の成因についても考察する。

### 2. ラムステル鉍と $\gamma\text{-MnO}_2$ との関係

ラムステル鉍と他の二酸化マンガン鉍物、とくに  $\gamma\text{-MnO}_2$  との関係は今日でも種々の議論が行われ、一定の結論に達していない。したがって、ラムステル鉍を記載するに当たっては、あらかじめ、本鉍と  $\gamma\text{-MnO}_2$  の関係についての現在までの知識を整理し、かつ筆者らの見解を述べておくのが便利であると思われる。

Ramsdell<sup>1)</sup> が1932年に、当時までサイロメレーン鉍およびマンガン土と呼ばれていた多数の試料を再検討した際に、産地不詳の二酸化マンガン鉍物のX線粉末廻折線が、唯一の二酸化マンガン鉍物として、当時すでに知られていたパイロルース鉍のそれと一致せず、加熱することによつてはじめて良好な一致を示したことから、二酸化マンガン鉍物の同質異像の存在を推定した。このことを1943年に、Fleischer・Richmond<sup>2)</sup> が Lake Valley 産試料について確認し、最初の研

選鉍製錬研究所報告 第355号

\* 東北大学選鉍製錬研究所

1) Ramsdell, L. S. : Am. Mineral. 17 (1932), 143.

2) Fleischer, M. and W. E. Richmond : Econ. Geol. 38 (1943), 269.

究者に因んでラムスデル鉱と命名した。また本鉱の結晶構造は1949年に Byström<sup>3)</sup> によつて明かにされた。(斜方晶系, Pbnm.  $a_0=4.53\text{\AA}$ ,  $b_0=9.27\text{\AA}$ ,  $c_0=2.86\text{\AA}$ ) 本鉱は上記産地の外に Colorado の Idorado Mine<sup>4)</sup>, Minnesota の Chisholm<sup>5)</sup>, 北海道端野鉱山<sup>6)</sup> 等から発見された。

なお岩手県川井鉱山<sup>7)</sup>, 愛媛県辻中鉱山<sup>7)</sup> からラムスデル鉱系鉱物とクリプトメレーン鉱の混合鉱の産出が報告されているが, これらの廻折線を吟味した結果では, 試料はクリプトメレーン鉱とパイロルース鉱ないし  $\gamma\text{-MnO}_2$  の混合したものと解釈した方がよさそうに思われる。したがつて, 本邦のラムスデル鉱の確実な産地は前記端野と本報で取扱う南股の2鉱山に過ぎない。

$\gamma\text{-MnO}_2$  は1939年に Glemser<sup>8)</sup> によつて合成され, 天然における産出は Schossberger<sup>9)</sup> によつてはじめて報告されて以来, 各地で知られるようになった。本鉱は結晶度が低く, ためにX線廻折線は著しく拡散し,  $4\text{\AA}$  附近にやや強い線を有するのが特徴である。本邦では  $\gamma\text{-MnO}_2$  と同じもの<sup>10)</sup>が1937年に可児弘一・田中豊<sup>11)</sup>によつて合成され, かつこの鉱物は横須賀石<sup>12)</sup>と命名された。また松野四郎<sup>13)</sup>は合成  $\gamma\text{-MnO}_2$  に等しい廻折線をもつ二酸化マンガン鉱物を硬マンガン鉱と定義し, 本邦の二酸化マンガン鉱はパイロルース鉱と硬マンガン鉱より構成されることを述べている。

$\gamma\text{-MnO}_2$  の本質については2, 3の異論がある。すなわち, ラムスデル鉱と  $\gamma\text{-MnO}_2$  は結晶度を異にする同一鉱物とする説の外に, McMurdie・Golovato<sup>14)</sup>, 松野四郎<sup>13)</sup>らはパイロルース鉱の微結晶であるとし, Cole・Wadsley・Walkley<sup>15)</sup> らはラムスデル鉱の微結晶であると主張し, Delano<sup>16)</sup> はラムスデル鉱とパイロルース鉱の中間的位置を占める旨を述べている。また Cole<sup>15)</sup> らは  $\gamma\text{-MnO}_2$  とラムスデル鉱の中間物として  $\gamma\text{-MnO}_2\text{I}\cdot\gamma\text{-MnO}_2\text{II}$  の存在を認め, 福田雅太郎<sup>17)</sup>は天然産  $\gamma\text{-MnO}_2$ -ラムスデル鉱系を I, II, III, IVの4種に区別している。なお, 最近 Wolf<sup>18)</sup> は Cole<sup>15)</sup> らの  $\gamma\text{-MnO}_2\text{II}$  に相当する試料を研究して, この試料の尖鋭な廻折線はラムスデル鉱のそれに一致するが, 拡散した線はパイロルース鉱とラムスデル鉱の random layer として説明し得ることを示した。このような結晶学上の混乱は福田雅太郎, Wolf<sup>18)</sup> らが指摘しているように, 生成条件によつて, 廻折線が多少, 位置と line profile を異にし, この結果, あるものはパイロルース鉱の廻折線に, またあるものはラムスデル鉱のそれに近似することに基く。

さて, これまで知られているラムスデル鉱はすべて金属光沢を有する黒色の結晶集合体として

- 3) Byström, A. M. : Acta Chemica Scand. **3** (1949), 163.
- 4) Kulp, J. L. and J. N. Perfetti : Mineral. Mag. **29** (1950), 239.
- 5) Klingsberg, C. and R. Roy : Econ. Geol. **52** (1957), 574.
- 6) 針谷 宥 : 鉱物, **3** (1958), 565.
- 7) 鶴飼保郎, 西村新一, 前田 喬 : 鉱物, **2** (1956), 431.
- 8) Glemser, O. : Ber. Deut. Chem. Ges. **72 B** (1939), 1879.
- 9) Schossberger, F. : Batterien. **9** (1940), 17.
- 10) 南部松夫, 岡田広吉 : 横須賀石と石金石の再検討, 地学研究, 投稿済.
- 11) 可児弘一, 田中 豊 : 電試彙, **1** (1937), 553.
- 12) 可児弘一, 田中豊 : 電試彙, **2** (1938), 19.
- 13) 松野四郎 : 電化, **11** (1943), 315.
- 14) McMurdie, H. F. and E. Golovato : J. Res. Nat. Bur. Stand. **38** (1947), 415.
- 15) Cole, W. F., A. D. Wadsley and A. Walkley : Trans. Electrochem. Soc. **92** (1947), 133.
- 16) Delano, P. H. : Ind. Eng. Chem. **42** (1950), 523.
- 17) 福田雅太郎 : 電化, **27** (1959), 204.
- 18) Wolf, P. E. : Acta Cryst. **12** (1959), 341.

産するに対し、天然産  $\gamma$ - $MnO_2$  は鈍い灰色ないし黒色の塊状または粉状をなしている。またラムスデル鉍と  $\gamma$ - $MnO_2$  の X 線粉末廻折線をそれぞれ第1表および第2表に示したように、前者は鮮明な多数の廻折線を有するが、後者は著しく拡散した少数の廻折線を認めるに過ぎない。したがって、両者の結晶学的関係がいまだ充分明かでないにしても、両者を区別することは比較的

第1表 ラムスデル鉍の X 線粉末廻折線

Lake Valley, New Mexico							Chisholm, Minnesata <sup>5)</sup>		端野鉍山 <sup>6)</sup>		南股鉍山**	
3)			19)		2)		$d(\text{Å})$	$I/I_0$	$d(\text{Å})$	$I$	$d(\text{Å})$	$I$
hkl	$d(kx)$	I	$d(\text{Å})$	$I/I_0$	$d(\text{Å})$	$I$	$d(\text{Å})$	$I/I_0$	$d(\text{Å})$	$I$	$d(\text{Å})$	$I$
020			4.64	20			4.6405	49	4.63	8		
110	4.10	vst	4.07	100	4.08	10	4.44 4.0623 3.514	7 100 7	4.07	41	4.10	vs
120	3.232	w	3.24	20	3.20 *3.10	1 9			3.24	4	3.25 *3.13	vw vs
130	2.535	vst	2.55	100	2.53	8	2.547	60	2.55	22	2.56	s
021	2.436	st	2.44	70	*2.40	4			2.43	7	2.44	m
111	2.343	m	2.34	60					2.34	5	} 2.35	w
040	2.329	m	2.32	50	2.32	4	2.3174	62	2.32	10		
200			2.27	10								
121	2.143	st	2.19	70	*2.13	5						
140	2.058	st	2.06	40	2.09 2.04 1.95	3 2 1	2.063	13	2.06	3	2.06	vw
131	1.903	st	1.907	70	1.88	5	1.870	7	1.907	5	1.904	m
041	1.796	w	1.802	10	1.82	2	1.818	5			1.83	vw
150	1.713	m	1.716	10								
141	1.670	vw					1.672	5				
221	1.656	st	1.660	80	1.64	6	1.658	3	1.658	7	1.67	m
240	1.616	vst	1.621	80	1.60	7	1.619	11	1.622	8	1.62 *1.56	vs w
060	1.542	vw										
231	1.537	w	1.541	30	1.52	2	1.544	5			1.55	w
151	1.479	vst	1.473	80	1.46	5	1.472	5	1.472	7	1.47	m
002	1.429	m	1.433	50	1.42	3			1.434	3	1.44 *1.39	w vw
{330 061	1.357	vst	1.360	80	1.35	5					1.35	s
112			1.352	40								
301			1.337	10								
311	1.320	w+	1.323	50	1.31 *1.30	2 3					*1.31	w(b)
170	1.270	m			1.27	1	1.271	7			1.27	w
132	1.246	m	1.250	60	1.25	1	1.182	5			1.25	w
042	1.216	w-	1.219	30			1.161	11				

\* パイロロース鉍 ( $\beta$ - $MnO_2$ ) の廻折線

\*\* 実験条件は第5表\*に同じ

容易である。このような理田から、筆者等は天然に産する  $\gamma$ - $MnO_2$  をラムスデル鉍から区別して、 $\gamma$ 型ラムスデル鉍と仮称している。ただし、可児弘一、田中 豊の命名による横須賀石が  $\gamma$ - $MnO_2$  であることが判明したので<sup>10)</sup>、この名を復活させるのも一法であろう。

第2表  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> の X 線粉末廻折線

合成 $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>						合成 $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> I		合成 $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> II		天然産 $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>					
8)		20)		15)		15)		15)		Mysore, India <sup>21)</sup>		岩崎鉍山 <sup>22)</sup>		山都鉍山 <sup>23)</sup>	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
3.89	m	3.3	w	4.02	s(d)	3.94	s	4.38 3.82	m ms	3.15	1	3.99	m(b,d)	4.12	m(d)
								*3.10 2.68	w w			2.74	vw	2.67	w
				2.53	vw	2.57	w	{2.42	ms	2.41	10(b)	2.57	vw	2.41	m
2.42	m	2.4	m	2.41	m	{2.41	m	{2.34	w	2.15	9(b)	2.44	m	2.18	m
2.09	m	2.09	m	2.10	ms	{2.33	vw	{2.12	s			2.35	w		
						2.11	ms	2.05	w			2.13	s		
1.80	?									1.83	1				
1.614	m	1.58	s	1.62	vs	1.62	vs	1.63	s	1.64	8(b)	1.63	s(b,d)	1.68	s
								1.59	w	1.53	2	1.49	vw	1.54	vw(d)
1.416	vw					1.41	vw	1.43	vw			1.43	w		
		1.38	m	1.38	w	1.37	vw	1.35	vw	1.34	4(b)	1.37	vw	1.38	w
1.349	vw														
1.295	vw			1.25	vw			1.31	vw						

\*  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> の廻折線

### 3. 南股鉍山の地質・鉍床の概略

本鉍山は青森県西津軽郡深浦町にあり、五能線深浦駅の東南約 3km に位置し、交通は至便である。この鉍山は明治25年発見以来、幾度となく稼行と休山を繰返した。降つて昭和26年には杉林黒鉛満俺(株)によつて探鉍が再開され同28年大廻沢鉍床を発見し、出鉍の運びとなつたが、同34年10月には鉍石の枯渇によつて再び休山のやむなきに至つた。

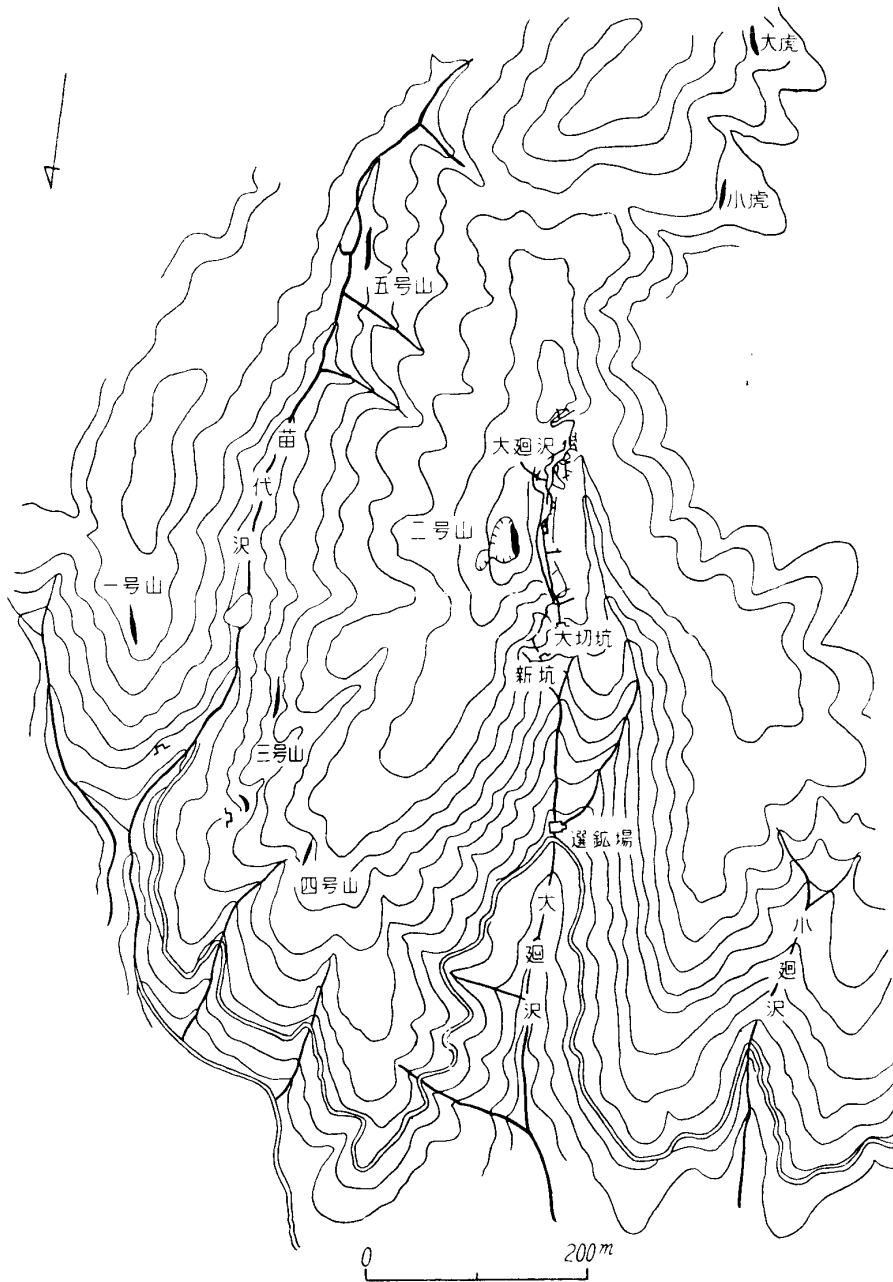
鉍床附近には田ノ沢層<sup>24)</sup>(第3紀中新世中・下部)が広く発達している。本層は緑色凝灰岩・角礫凝灰岩・安山岩・安山岩質玄武岩を主とし、凝灰質砂岩・凝灰質游泥岩を挟んでいる。しかし、これらの諸岩石は地表では露出が極めて悪く、地質構造を詳細に把握することは困難である。坑内では地層の走向は N10~30°W であるが、傾斜は局所的な変化に富み、この場合も全般的な構造は不明である。

鉍床は第1図に示したように1号山・2号山・3号山・4号山・5号山・大虎・小虎・大廻沢の8鉍床が主なもので、他に1, 2の小鉍体が知られている。しかし大廻沢鉍床以外はすべて坑道が崩壊し、鉍床の賦存状態は全く不明である。したがつて、本文では大廻沢鉍床についてのみ記述する。本鉍床は2号山の西南 20~40m の地域に賦存する潜頭鉍床で、第2図に示されたように、大切坑を 110m 掘進して着鉍し、この南方約 70m の間に4鉍体が知られている。(北方より第1, 2, 3, 4鉍体と仮称する)前3者はほぼ南北に排列し、鉍体の傾斜は東に 30~40°である。第4鉍体は第3鉍体の西に接続し、傾斜は反つて西であつて、両者相俟つて馬鞍状をなしている。各鉍体は不規則楕円形を示し、規模は 10~15×10~20m<sup>2</sup> 程度で、厚さは通常 0.5~

20) McMurdie, H. F. : Trans. Electrochem. Soc. **86** (1944), 313.21) Sreenivas, B. L. : Mineral. Mag. **31** (1957), 605.22) 岡田広吉 : 岩鉍, **43** (1959), 229.23) 南部松夫, 鈴木 勝 : 選研彙, **15** (1959), 11.

24) 青森県地下資源調査報告, 青森県, 1949.

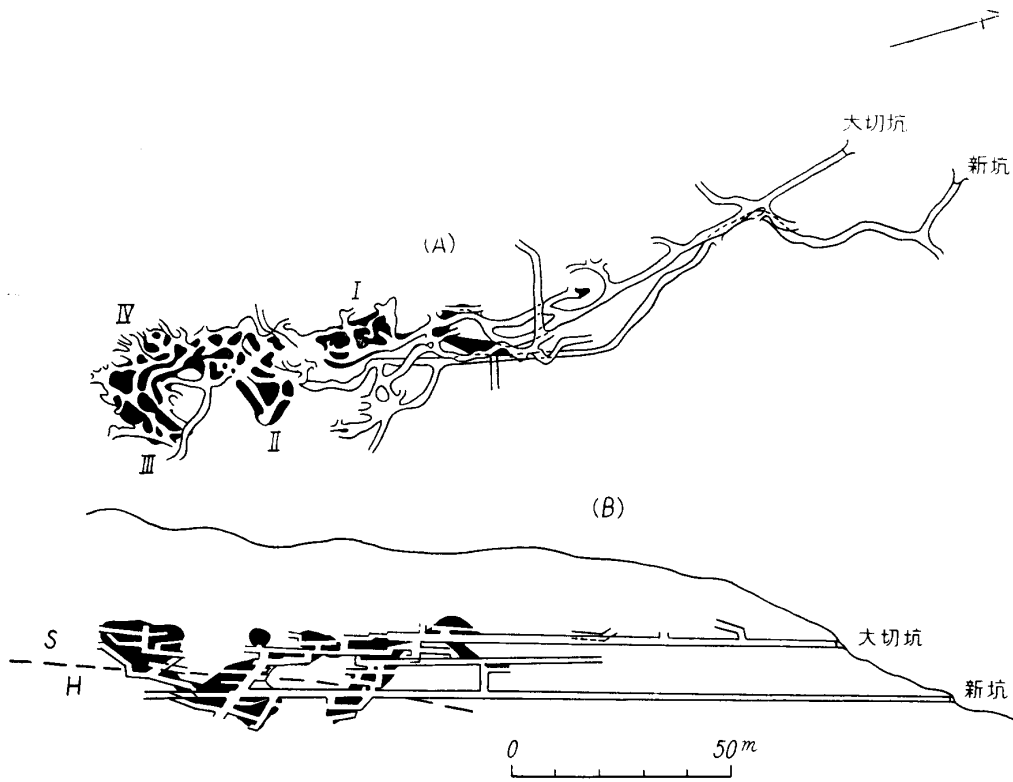
2 m であるが肥大部では 6 m を越すこともある。また各鉦体はそれぞれ独立して存在するのではなく、巾の狭い低品位鉦によつて連結されている。



第1図 南股鉦山鉦床分布図

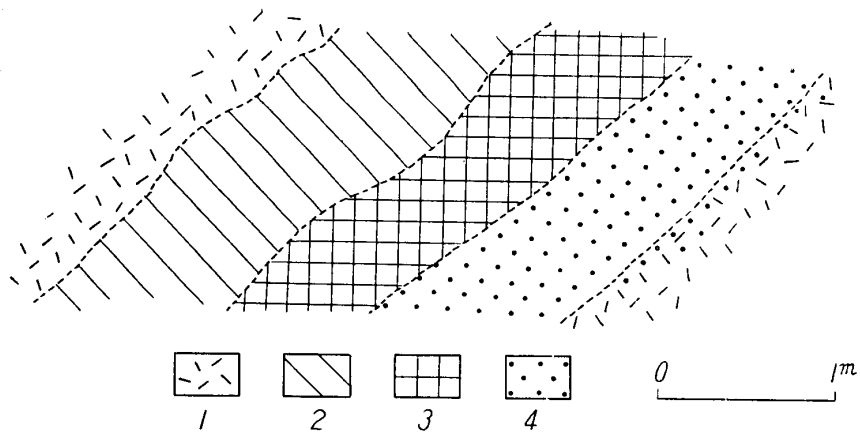
鉦床は淡青緑色で均質な緑色凝灰岩中に胚胎し、多くの場合第3図に示されたように上盤は虎石、下盤はソープストーンよりなり、母岩とは整合的である。しかし逆に上盤がソープストーンで下盤が虎石の場合、虎石を欠いて上・下盤共にソープストーンの場合、上盤または下盤に安山岩、安山岩質玄武岩が直接することもある。

ソープストーンは概ね白色であるが、淡緑色、淡褐色を示すこともある。脂肪光沢を有し、膨潤性に富む。このX線粉末廻折線を第3表に示した。本表より明かなようにこの粘土はモンモリロナイトを主とし、多少の石英・沸石・クリストバル石・長石を含んでいる。沸石は斜プチロル沸石ないし輝沸石に類似している。第3紀の層状マンガングル石にしばしばモンモリロナイトを伴う



第2図 大廻沢鋳床鋳床図

A: 平面図,            B: 断面図  
 I, II, III, IV: 鋳床名,    黒色部: 鋳床  
 S: 酸化帯,            H: 非酸化帯



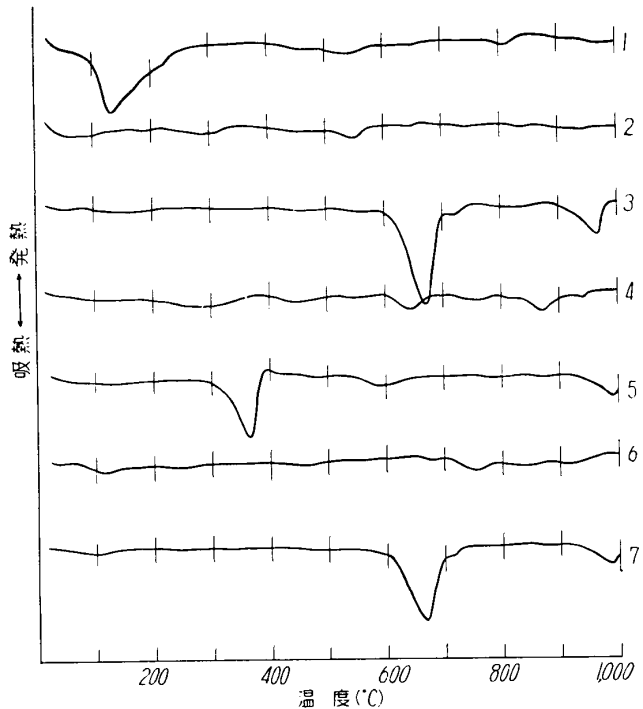
第3図 大切坑下中段採鋳切羽スケッチ

1: 緑色凝灰岩,    2: 虎石  
 3: 鋳石,        4: ソープストーン

こと<sup>25)</sup>，および凝灰質堆積岩より熱水作用で生成されたモンモリロナイトに沸石<sup>26)</sup>~<sup>28)</sup>・クリストバル石・長石が随伴することは周知のところである．示差熱分析曲線（第4図-1）には 135°C・530°C・810°C に吸熱ピークがあり，840°C に微弱な発熱ピークが認められ，モンモリロ

第3表 ソープストンのX線  
粉末回折線

南股鉾山*		備	考**
d(Å)	I		
16.29	100		M
15.55	100		M
9.05	90	Z	
8.02	35	Z	
6.51	40	Z	
5.92	30		M
4.67	30	Z	M
4.53	50	Z	C
4.26	20	Q	M
4.08	60		C
3.97	40	Z	
3.92	30	Z	
3.76	25	Z	F
3.36	60	Q	
3.24	75		F
3.23	70	Z	
3.20	65	Z	
3.13	20		C
3.08	20		M
3.00	40	Z	
2.81	20		C
2.532	35		M
2.497	15		C
2.468	15	Q	
1.959	20		C



第4図 示差熱分析曲線

1：ソープストーン， 2：虎石， 3：パイロルース鉾，  
4：クリプトメレーン鉾， 5：水マンガン鉾，  
6：パーネス鉾， 7：ラムスデル鉾

\* 実験条件：ガイガーフレックス，  
Co/Fe, 30kV, 10mA, 4-1-8, 1°，  
1°, 0.4mm, 2°/min, 2cm/min

\*\* Q：石英， Z：沸石， M：モンモリ  
ロナイト， C：クリストバル石

ナイトの特徴を示す。

虎石は淡褐色で緻密堅硬な珪質岩であるが，局部的に黒色な部分を含んでいる．透過顕微鏡下では，写真1に示したように石英は微細な魚卵状組織を示し，各魚卵状体は放射状に配列する繊維状の微晶の集合よりなり，珪酸ゲルの脱矽作用によることを示している．また石英中には濃淡を異にする褐色を示す不規則形の含水酸化鉄を含み，かつ各球顆間には黒色不透明鉾物が認められる．黒色虎石のX線粉末廻折線を第4表に示したが，石英の外にパイロルース鉾が混在している．すなわち，虎石の褐色は含水酸化鉄に由来し，黒色はパイロルース鉾の混入によることが判明した．また淡褐色虎石の示差熱分析曲線（第4図-2）には石英のα-β転移による555°Cの

25) 吉村豊文，白水晴雄，吉永真弓：岩鉾，44 (1960)，221.  
26) Hayashi, H. and T. Sudo: Mineral. J. 2 (1957), 196.  
27) 木崎喜雄：岩鉾，45 (1961)，121.  
28) 大森啓一，関寿和，坂本光：岩鉾，45 (1961)，81

やや顕著なピークをみるのみである。

これまで虎石の成因については、母岩の珪化によるとする説および海底火山活動に伴う珪酸

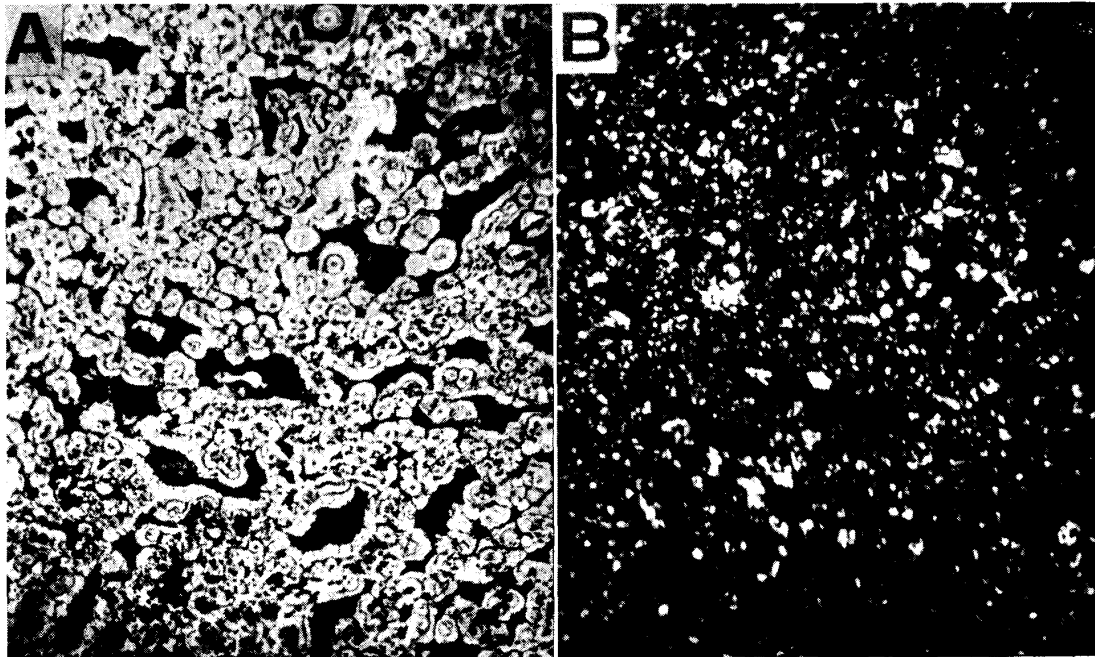


写真1 黒色虎石の透過顕微鏡組織 × 80

A: 解放ニコル, B: 十字ニコル (Aと同一部分)  
Aの魚卵状体は含水酸化鉄を含む玉髄質石英  
黒色部はパイロルース鉱

ゲルとして沈澱したとする説が行われている。本鉱山の場合は、前述した虎石の組織、および虎石と母岩、鉱体の関係から、後者の説に賛成したい。

#### 4. 鉱石および鉱物

本鉱床の鉱石は一見したところ、黒色塊状をなし、その鉱物組成は甚だ単純であるように感じられる。しかし詳細に検討した結果では、予想に反し、マンガン鉱物として、パイロルース鉱・水マンガン鉱・クリプトメレーン鉱・ラムスデル鉱・パーネス鉱・轟石の5種を識別することが出来、前3者が鉱石の主な構成鉱物であることが明かとなった。しかも鉱石には多少のモンモリロナイト・石英を含み、これらに伴って極く少量ではあるがクリストバル石・沸石・針鉄鉱を伴っている。以下各マンガン鉱物の2, 3の性質および他鉱物との共生関係について概記する。

**A. パイロルース鉱:** 本鉱は肉眼的に二種類に大別することが出来る。一つは鋼灰色塊状をなすものであり、他は銀白色に輝く結晶集合体を示している。後者の結晶形態は水マンガン鉱

第4表 虎石のX線粉末回折線

南 股 鉱 山*		備 考**
d(Å)	I	
4.28	100	Q
3.71	22	
3.37	100+	Q
3.11	8	P
2.47	35	Q P
2.29	29	Q
2.24	17	Q
2.14	24	Q P
2.04	7	Q
1.99	17	Q P
1.82	62	Q
1.68	17	Q
1.54	35	Q P
1.46	8	Q
1.384	31	Q P
1.377	38	Q
1.299	8	P

\* 実験条件: 第3表に同じ

\*\* Q: 石英, P: パイロルース鉱



であるが、結晶構造はパイロルース鉍であつて、しかも地下水が浸透する部分にのみ認められる。つまり、天然風化による水マンガン鉍後のパイロルース鉍であつて<sup>29)</sup>、この結晶度は塊状のものより一般に高い<sup>30)</sup>。この示差熱分析曲線を第4図-3に掲げたが、従来発表されているものとよく一致している。

塊状パイロルース鉍は地表部にも、かつ地下水準面以下にも存在する。水準面以下のものは初成的に晶出したものであろうが、地表部のものの一部は、後述するように、深部には自形結晶の水マンガン鉍のほかに塊状水マンガン鉍も存在するので、塊状水マンガン鉍に由来することが推察される。パイロルース鉍は轟石・ラムスデル鉍と共生し、水準面附近では水マンガン鉍とも共生する。

**B. クリプトメレーン鉍：** 通常塊状をなして産するが、皮殻状、葡萄状、放射状をなすことも珍しくない。やや褐色を帯びた黒色を呈し、この点でパイロルース鉍・水マンガン鉍と多少異なる。放射状をなす部分のX線粉末廻折線を第5表に、示差熱分析曲線を第4図-4に掲げた。X線廻折線は Ramsdell<sup>31)</sup> が発表したクリプトメレーン鉍によく一致し、かつ少量の轟石が含まれていることを示している。示差熱分析曲線には 330°C・450°C・940°C の緩慢な吸熱ピークと 640°C・870°C のやや鮮明な吸熱ピークがある。このピーク温度・形は筆者らの一人<sup>32)</sup>がすでに報告した長野県浜横川鉍山産轟石に類似しているが、浜横川の轟石の曲線のピークのうち、660°C・860°C のピークは前者が後者より遙かに大きく、南股鉍山の試料では 870°C のピークの方が著しい。しかしクリプトメレーン鉍の示差熱分析曲線<sup>33)</sup>には 830~930°C に唯一つの吸熱ピークがあるのが特徴であり、他方、X線粉末廻折線から轟石の混合比が極めて小さいことが察知されるので 870°C のピークはクリプトメレーン鉍によるものと考えられる。

**C. 水マンガン鉍：** 大半は塊状鉍として産するが、一部のものは銀白色の自形結晶をなしている。本鉍は地表近くでは、酸化脱水してパイロルース鉍に変化し易いことが知られているが<sup>29)</sup>、本鉍山もこの例に洩れず、非酸化帯にしか産しない。

塊状をなす試料のX線粉末廻折線を第6表に、示差熱分析曲線を第4図-5に示した。廻折線は従来のデータ<sup>34)</sup>とよく一致し、9.62Å (w), 4.79Å (w) の廻折線は轟石の混入によるものである。また示

第5表 クリプトメレーン鉍のX線粉末廻折線

南 股 鉍 山*		Nassau, Germany <sup>31)</sup>	
d(Å)	I	d(Å)	I
**9.68	10		
6.97	4	6.92	m
4.93	4	4.91	m
**4.82	5		
**4.49	1		
3.47	2	3.47	m
3.13	4	3.11	vs
		2.46	m
**2.40	4		
2.36	1	2.325	w
		2.205	mw
1.93	2	1.935	m
		1.74	w
		1.69	w
1.64	2	1.64	s
1.54	2	1.55	w
		1.40	vw
		1.36	w
		1.295	ms
		1.16	w
		1.09	vw
		1.04	vvw

\* 実験条件：ガイガーフレックス，Fe, 30kV, 10mA, 4-1-16, 1°, 1°, 0.4mm, 2°/min, 2cm/min

\*\* 轟石の廻折線

29) 南部松夫, 岡田広吉, 桜井欽一: 選研彙, 15 (1959), 77.

30) 岡田広吉: 岩鉍, 44 (1960), 230.

31) Ramsdell, L. S.: Am. Mineral. 27 (1942), 611.

32) 岡田広吉: 岩鉍, 45 (1961), 49.

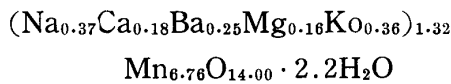
33) 岡田広吉: 岩鉍, 44 (1960), 23.

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

差熱分析曲線における 365°C・980°C の吸熱ピークと 400°C のかすかな発熱ピークは水マンガン鉱に帰因し, 600°C の小さな吸熱ピークは轟石によるものであろう。

**D. パーネス鉱:** 帯褐黒色で塊状をなす。見掛けの比重が他のマンガン鉱物に比し, 小さいのが特徴である。本鉱山産, ならびに比較のために, Birness Island 産<sup>35)</sup> および岩手県豊口鉱山産<sup>36)</sup> パーネス鉱の X線廻折線を第7表に掲げた。本鉱の廻折線は結晶度が低いことを反映して, 著しく拡散した数本を認め得るに過ぎない。南股鉱山試料中の 9.6Å・2.17Å の廻折線は轟石の混入によるものであるが, 1.54Å のものは不明である。示差熱分析曲線(第4図-6)は750°C 附近に緩慢な吸熱ピークを有するのみである。このピークはパーネス鉱がハウスマン鉱に移行する際のものである<sup>37)</sup>。

化学分析結果を第8表に示した。いま  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  を不純物によるものと考え,  $\text{O} = 14.00$  として, Jones・Milne<sup>35)</sup> が与えた化学式に従って計算すると



第7表 パーネス鉱の X線粉末回折線

南股鉱山*		Birness Island <sup>35)</sup>		豊口鉱山 <sup>36)</sup>	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
**9.63	w	7.29	s	7.23	s
7.00	s				
		3.60	w	3.15	m
**2.41	w	2.44	m	2.42	m
2.17	m				
1.54	w				
1.42	m	1.42	m	1.42	m

回折線は全部拡散している

\* 実験条件は第6表に同じ

\*\* 轟石の回折線

第6表 水マンガン鉱の X線粉末回折線

南股鉱山*		Ilfeld, Harze, Germany <sup>34)</sup>	
d(Å)	I	d(κX)	I
**9.62	w		
**4.79	w		
3.41	vs	3.40	10
2.64	m	2.65	8
2.42	m	2.41	8
2.26	w	2.26	6
2.19	w	2.18	6
1.78	m	1.77	8
1.70	w	1.70	7
1.67	s	1.67	8
1.64	w	1.63	7
1.50	m	1.495	7
1.44	m(b)	1.425	7
1.32	m	1.317	7
1.177	w	1.177	4
1.155	w	1.155	4
1.133	m	1.13	6
1.112	w	1.113	2
1.096	w	1.095	2
1.075	w	1.076	2
1.022	w	1.021	2
1.015	w	1.015	4

\* 実験条件: Fe, 30kV, 6mA, カメラ半径 30.25mm

\*\* 轟石の回折線

第8表 パーネス鉱の化学分析値

成分	重量 (%)
MnO	57.38
O	12.02
SiO <sub>2</sub>	9.03
TiO <sub>2</sub>	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.32
MgO	0.79
CaO	1.19
BaO	6.19
Na <sub>2</sub> O	1.38
K <sub>2</sub> O	2.04
H <sub>2</sub> O(+)	4.41
H <sub>2</sub> O(-)	2.21
合計	100.13

が得られる。この結果は Jones らの式,  $(\text{Na}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3})_{1.00}\text{Mn}_{7.00}\text{O}_{14.00} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$  と類似するが, 必ずしも良好な一致を示さない。ただし Jones らの試料も, 本鉱山の場合と同様, 著量の不純

35) Jones, L. H. P. and A. A. Milne: Mineral. Mag. 31 (1956), 283.

36) 南部松夫, 谷田勝俊: 岩鉱, 46 (1961), 39.

37) 岡田広吉: 岩鉱, 47 (1961), 印刷中

分を含み、化学式については、より純粋な試料について再吟味を要する。

**E. 轟石**：本鉍床の鉍石より轟石を主とする試料はいまだ得られていない。また鏡下においても、本鉍の光学的性質が他の二酸化マンガン鉍物に類似しているため、この存否および共生関係は曖昧である。しかしラムスデル鉍をのぞいた既述のマンガン鉍物のX線粉末廻線には本鉍の混入を反映しているため、本鉍床の鉍石には、少量ではあるが、やや普遍的に轟石を含んでいることは明らかであり、したがってこの晶出条件は他のマンガン鉍物と大同小異であつたことが考えられる。

**F. ラムスデル鉍**：本鉍は緻密な塊状パイロルース鉍中の小晶洞に微細な結晶（0.05～0.3mm）集合をなして着生し、あるいは巾1～2mmの微細脈をなしてパイロルース鉍を貫いている。ラムスデル鉍結晶は金属光沢を有しているため、塊状パイロルース鉍とは容易に識別されるが、水マンガン鉍および水マンガン鉍後のパイロルース鉍とは肉眼的に区別することは困難であり、かつ微結晶である上に、互に密着し、かつ結晶間隙をパイロルース鉍が充填する場が多いため、測角に堪える試料は得られなかつた。

本鉍のX線粉末廻折線を第1表の最右欄に示した。本表で明らかのように、これまで発表されたデータとよく一致する。一致しない  $3.13\text{\AA} \cdot 1.56\text{\AA} \cdot 1.39\text{\AA} \cdot 1.31\text{\AA}$  の4本の廻折線はパイロルース鉍の少量の混入による。この試料は念入りに精選されたのであるが、なお不純物が残存したのは前述のようにパイロルース鉍がラムスデル鉍結晶の間隙を密に充填して単体分離が充分に行われなかつたためである。また示差熱分析曲線を第4図一7に示した。この試料は熱分析に必要な量を選別することが困難であつたので、X線廻折に用いた試料より遙かに多量の塊状パイロルース鉍の混入を余儀なくされた。この曲線を同図一3のパイロルース鉍と比較すると全く相似であつて、パイロルース鉍を特徴づける  $670^{\circ}\text{C} \cdot 980^{\circ}\text{C}$  の吸熱ピークおよび前者に引続く副ピークも明かに認められ、他鉍物の混入を示すピークは存在しない。

さて、これまでラムスデル鉍の示差熱分析曲線は Kulp・Perfetti<sup>1)</sup> によつて Idorado 産のものが1例報告されているに過ぎない。この曲線を両氏によるパイロルース鉍のそれと比較すると吸熱ピークは同じであつて、僅かに  $500^{\circ}\text{C}$  附近の微弱な丘陵性発熱ピークがラムスデル鉍の曲線に附加されているだけである。本鉍山産の試料の曲線にこの発熱ピークが出現しないのは、多量のパイロルース鉍の混入を考えると、むしろ当然のことであろう。ラムスデル鉍の発熱ピークはラムスデル鉍のパイロルース鉍への転移によるものとされている。この転移温度は著者により区々で、Fleischer・Richmond<sup>2)</sup> は  $300^{\circ}\text{C}$ 、Cole・Wadsley・Walkley<sup>15)</sup> は  $450^{\circ}\text{C}$  (24hr)、McMurdie・Golovato<sup>14)</sup> は  $500^{\circ}\text{C}$  と報告している。いま本鉍山試料を  $600^{\circ}\text{C}$  までの各温度に、示差熱分析と同一条件で加熱後、急冷し、X線的に検討した結果、加熱前の試料に認められたラムスデル鉍の廻折線は温度の上昇と共に次第に消滅し、すべてパイロルース鉍の廻折線となり、ラムスデル鉍は  $600^{\circ}\text{C}$  以下でパイロルース鉍に転移したことが認められた。

## 5. 鉍床の成因に関する考察

東北地方内帯の第3系中に分布するマンガン鉍床は、これまで知られた範囲内では、中新世中、下部に属する地層中のみ胚胎し、これらは層状をなすものと、脈状をなすものに大別される。前者に属するものは秋田県白岩鉍山等<sup>38)</sup>、後者に属するものは早瀬野鉍山等<sup>29)</sup>である。本鉍山の鉍床の全般的な観察は、現状では不可能である。しかし局部的な観察範囲では鉍床と母岩とは整合的である。

38) 南部松夫，岡田広吉：選研彙，16 (1960)，117。

鉍体の上・下盤は通常虎石またはモンモリロナイトである。前者は鮎状ないし魚卵状組織を示し、放射状の石英繊維は揺焔状ないし羽毛状消光をする。また石英は種々の程度に含水酸化鉄鉍で汚染され、かつパイロルース鉍が魚卵状石英間に不規則に撒布している。このような組織は母岩の珪化による産物ではなく、鉄とマンガンを含む膠状珪酸から発したものであり、恐らく海底の火山活動に由来するものであろう。またモンモリロナイト粘土の鉍物組成は低温における熱水変質作用で生ずるとされているもののみである。

大廻沢鉍床は第3図に示されたように、大切坑と新坑のはぼ中間を境にして、上部の酸化帯、下部の未酸化帯に分帯することが出来、両帯の間には漸移帯が認められる。未酸化帯からは前記5種のマンガン鉍物のすべてを産する。これらの鉍物は鉍液から初成的に晶出したものであつて、他の鉍物、例えばマンガン炭酸塩鉍物からの変質物とは種々の点から考えることは出来ない。二酸化マンガン鉍物が初成的に晶出し得ることは、現在地表で温泉や冷泉のなかで生成している事実<sup>39)</sup>が確かめられているので、疑問の余地はない。他方酸化帯においては水マンガン鉍は酸化脱水してパイロルース鉍に変じている。この事実は酸化帯に水マンガン鉍後のパイロルース鉍が多産する事実で明かであろう。本鉍床の大切坑より上部の鉍石は乾電池用として賞用されたが、新坑以下のものは減極能力が低下し、金属用にしか役立たないことが知られている。この最も大きな原因は下部で水マンガン鉍が豊富に含まれるためである。二酸化マンガン鉍物のうちパーネス鉍・ $\gamma$ 型ラムスデル鉍・ラムスデル鉍は水と酸素の存在下の経年変化で最終的にパイロルース鉍になることが判明している<sup>36)</sup>。このような変化は当然本鉍山でも期待される。しかし、筆者らが本鉍床の調査を開始した1959年には、大切坑地並より上部の鉍体はすでに採鉍済となつており、この問題を充分吟味することは出来なかつた。鉍石鉍物の晶出順序を決定する試料は甚だ乏しく、わずかに、ラムスデル鉍の晶出は塊状パイロルース鉍より遅れていること、水マンガン結晶はパイロルース鉍・クリプトメレーン鉍の後期まで晶出を継続したことが判明したに過ぎない。ただし、全般的観察の感じでは、マンガン鉍物間にそれ程大きな時間的間隙はない。以上の考察によつて、本鉍床は母岩と同生的な層状二酸化マンガン鉍床であり、しかも鉍床は低温、低圧下で生成し、かつ鉍石は露天化作用によつて、減極性能の高い鉍物組合せに変じたと結論される。

## 6. 総 括

- 1) 南股鉍床は緑色凝灰岩中に胚胎する層状二酸化マンガン鉍床である。
- 2) 鉍床の両盤は虎石とソープストーンよりなる。前者は火山活動によつてもたらされた鉄とマンガンを含む膠状珪酸として堆積したものである。
- 3) 非酸化帯のマンガン鉍物としてパイロルース鉍・クリプトメレーン鉍・水マンガン鉍・ラムスデル鉍・パーネス鉍・轟石が存在する。これらの諸鉍物はすべて初成的に晶出し、前3者が主成分をなす。
- 4) 酸化帯では水マンガン鉍は酸化・脱水してパイロルース鉍に変化している。
- 5) ラムスデル鉍は本邦の第3系中のマンガン鉍床より最初に見出された。

本鉍山を調査する機会を与えられた仙台通産局および青森県に謝意を表す。また現地調査について種々便宜を賜つた南股鉍山佐藤四三男所長および化学分析の労をとられた本所谷田勝俊博士に深謝する。

39) 針谷宥, 原田準平: 鉍物, 3 (1957), 300.