

福島県玉路鉱山産マンガン鉱石の鉱物組成

—とくに「おいらんマンガン」に関連して

岡田 広吉* 南部 松夫*

Mineral Composition of Manganese Ores from Tamaji Mine, Fukushima Prefecture, with Special Reference to the so-called "Oiran Mangan". By Kōkichi OKADA and Matsuo NAMBU.

The bedded manganese ore deposits of Tamaji Mine occur in the montmorillonitized tuff breccia of middle miocene age. The manganese minerals of the ore (so-called "Oiran Mangan") mainly consist of pyrolusite with a small quantity of manganite and rhodochrosite. The manganite in the upper zones altered to pyrolusite by weathering.

(Received June 12, 1962)

1. 緒 言

東北日本内帯のグリンタフ地域には多数の層状および脈状の二酸化マンガン鉱床が賦存している。これらの鉱床の規模は多くの場合、比較的小さく、しかも大部分のものはすでに採鉱済みとなっており、目下、青森県今別、土倉、岩崎の3鉱山、秋田県白岩鉱山および宮城県宮崎鉱山で小規模に採鉱あるいは探鉱されているに過ぎない。しかし、現在全国的に低品位マンガン鉱の需要が増大しているため、グリンタフ地域に分布している休廃山中のマンガン鉱山が再探鉱される気運にある。

一方、グリンタフ地域から産する二酸化マンガン鉱石は高品位であるにもかかわらず、一般に乾電池用二酸化マンガンとして要請される減極性に乏しいため、電池界に歓迎されず、もっぱら金属マンガンとして使用されている。このような二酸化マンガン鉱石は、古来業界で「おいらんマンガン」と呼ばれている。「おいらんマンガン」が乾電池用として賞用されない主な理由は、この鉱石を構成する二酸化マンガン鉱物の種類が適当でないためと思われるが、いまだ、この点については解明されていない。

筆者らはこれまで、研究の著しく遅れているグリンタフ地域のマンガン鉱床や二酸化マンガン鉱石の鉱物組成の研究に従事してきたが^{1)~3)}、「おいらんマンガン」の鉱物組成を明らかにすることも、鉱業上およびマンガン鉱床の成因を知る上から重要と考え、マンガン鉱研究の一環として表題鉱山産の鉱石を研究し、2、3の新知見を得たので、その結果の概要を述べる。

2. 玉路鉱山の概要

玉路鉱山は会津若松市の西南方約 12 km、旧日光街道に沿う福島県大沼郡本郷町(旧玉路村)

選鉱製錬研究所報告 第 376 号

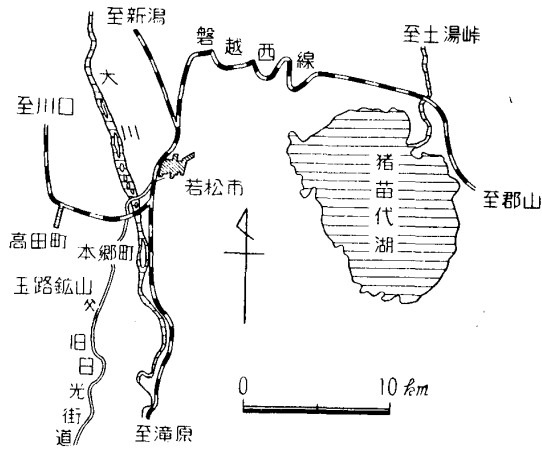
* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 南部松夫, 岡田広吉: 鉱山地質, 10 (1960), 37.

2) 南部松夫, 岡田広吉: 選研集, 16 (1960), 117.

3) 南部松夫, 岡田広吉: 選研集, 17 (1961), 1.

字関山附近に位置する(第1図). 鉱床は関山部落の西南方に賦存し, 北から上尾寺沢, 冥迦



第1図 玉路鉱山の位置および交通図

沢, 鹿越沢の3鉱床が南北に配列している. 鉱床附近の地質は第三紀中新世に属する荻野層の緑色凝灰岩, 角礫凝灰岩, 斜長石英粗面岩などから構成され, 鉱床は粗粒凝灰岩や角礫凝灰岩中に胚胎されている. 鉱石は角礫の間隙を充填し, あるいは網状をなしており, 鉱石の肥大部の規模は径 15 cm 以下のものが多く, 鉱体に近接する母岩は顕著なソープストーン化を受けている.

荻野層⁴⁾は西津軽地方の田ノ沢層, 大館地方の大葛層に対比され, 第三紀中新世中期の西黒沢階に相当する⁵⁾. また, 本鉱床は吉村豊文⁶⁾らによつて調査され, 鉱床は沼館型に属し, 鉱

石は「おいらんマンガン」と二酸化マンガン鉱の鉱染鉱よりなることが述べられている. 沼館型マンガン鉱床とは吉村豊文⁷⁾によると, 秋田県沼館鉱山を標式とする二酸化マンガンの鉱脈鉱床と定義され, 母岩は一般に顕著なソープストーン化を受けていることを特徴としている.

玉路鉱山は昭和14年頃, 五十嵐富蔵によつて発見され, 同17年より採鉱を開始したが, 鉱床の規模が小さいこと, 鉱石の性質が乾電池に適さない上に選鉱が困難であつたこと, および当時の経済情勢などの理由によつて昭和26年に休山した. このため坑内外は著しく荒廃し, 筆者の一人(K.O.)が訪れた昭和36年8月当時には冥迦沢鉱床の一部を観察できたに止り, 鉱床の賦存状態の詳細は知り得なかつたが, 後生的な裂罅充填鉱床よりも, 母岩と同生的な鉱床である可能性が強いように観察された.

3. 「おいらんマンガン」の鉱物組成

冥迦沢鉱床産マンガン鉱石は塊状, 帯青黒色, 亜金属光沢を呈し, 鉱石表面はしばしば微粒の黒色煤状鉱物によつて被覆される. 鉱石の条痕色は漆黒色で, 手に持つとカーボン塗つたようになって脂感があり, 吉村豊文が「おいらんマンガン」とした鉱石と同一物であることは間違いないと思われる.

A) 肉眼的観察: 鉱石断面は必ずしも均質でなく, 亜金属光沢を示す鋼灰色の鉱物と金属光沢の黒色鉱物が細かく入り組んでいることが多い. 前者はほぼ均質であるが, 微粒結晶が集合した等粒状構造を呈することもあり, 後者は前者を巾 0.5 mm 以下の微細網状脈として貫き, また直径 2~3 mm の晶洞鉱物や半径 0.5 mm 位の球顆状構造を呈していることもある. 微細網状脈や晶洞を構成する金属光沢の黒色鉱物を詳細に観察すると, 多くの場合, 晶洞の面に垂直に, あるいは網状脈の延長方向に直角に長柱状結晶が簇生しているものからなる. この鉱物は柱面に平行な条線を有し, 晶相から水マンガン鉱と推定される. しかし条痕色は亜金属光沢を示す

4) 鈴木敬治: 地質誌, 57 (1951), 379.

5) 井上 武: 昭和36年度合同秋季大会分科研究会資料, その1 (1961), 1.

6) 吉村豊文, 白水晴雄, 広渡文利, 桑原 寛, 大堀 晋: 福島県地下資源調査資料, 第12号 (1953), 福島県.

7) 吉村豊文: 日本のマンガン鉱床 (1952), 38, マンガン研究会.

鋼灰色の鉱物と、この晶洞を埋めている金属光沢で黒色を呈する鉱物の両者ともに漆黒色であり、かつ鉱石表面を被覆する微粉状鉱物の条痕色もまた同様である。

これらの肉眼的特徴から、上記 3 種の鉱物種を推定することは困難である。ただし、水マンガングン鉱の晶相を有する黒色鉱物の条痕色は漆黒色であるので、水マンガングン鉱には属さず、筆者ら⁸⁾の研究によると水マンガングン後のパイロルース鉱仮品の可能性が強い。

なお、鉱石中には直径 0.5~3 mm 大の粒状をなす微量の淡桃色の菱マンガングン鉱を認めることができる。

B) 顕微鏡観察： 反射顕微鏡下ではパイロルース鉱を主とし、少量の水マンガングン鉱と菱マンガングン鉱が認められた。これら 3 鉱物の鏡下の性質は従来の記載⁸⁾と異なるので省略する。

肉眼で観察された鉱石の構造は鏡下でも同様である。すなわち、均質な部分は直径 0.02~0.5 mm の粒子の集合からなる等粒状構造（写真 1-A の一部）や長軸 0.03~0.06 mm の長柱状結晶の寄木細工構造（写真 2-C）を呈することが多い。微細網状脈は中心の小晶洞に面して水マンガングン鉱の結晶が発達し、またしばしば球顆状構造（写真 2-D）や皮殻状構造（写真 1-A,

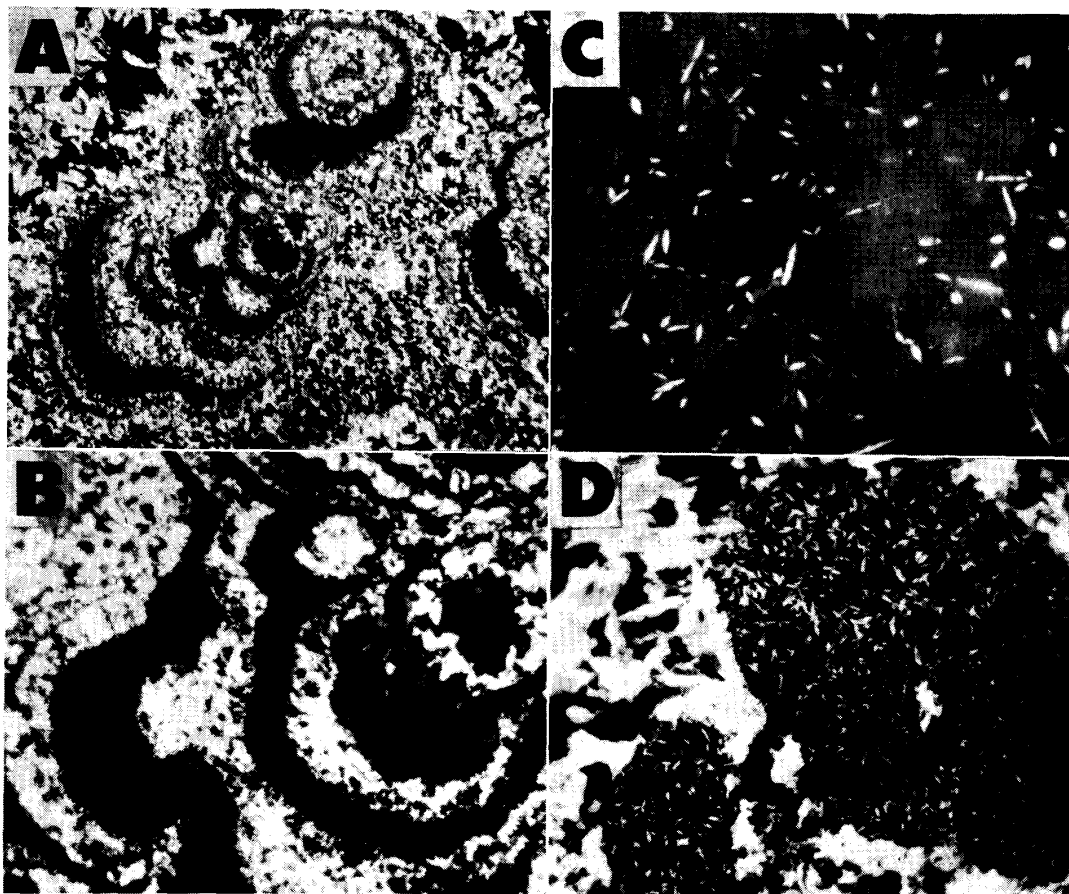


写真 1 鉱石の顕微鏡組織 A: $\times 95$, B・C・D: $\times 320$
白: パイロルース鉱 灰: 菱マンガングン鉱 黒: 空隙

B) をなしていることもある。これらの種々な鉱石の構造は、結晶粒の大きさや構造が互に漸移し、各構造の形成に時間的間隙が殆んどなかつたことを示している。

皮殻状構造（写真 1-A, B）は微細な長柱状パイロルース鉱と菱マンガングン鉱で構成され、両者

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

が律動的に沈澱生成した過程を表現している。この菱マンガン鉱と共生しているパイロルース鉱は長軸方向が皮殻面にはほぼ直角であつて、菱マンガン鉱との共生関係、晶相、生成環境など⁹⁾から、水マンガン鉱の仮像をなすパイロルース鉱であろうと考えられる。菱マンガン鉱とパイロルース鉱の共生組織として、写真 1-C・D に示したような例もやや多い。すなわち、菱マンガン鉱中に長径 0.03~0.05 mm 前後の紡錘状、レンズ状、葉片状、点紋状のパイロルース鉱が均一に、あるいは菱マンガン鉱の結晶粒界附近に分布し、時に菱マンガン鉱中の葉片状パイロルース鉱が格子状組織をなす場合もある。かような組織をなすパイロルース鉱は初生的に菱マンガン鉱と共生していたものか、または水マンガン鉱の脱水、酸化の結果として生成したものであるかは判然としない。

水マンガン鉱は一般にやや大型の結晶粒 (約 0.5 mm) として存在し (写真 2), 脱水、酸化の程度に応じてパイロルース鉱との間に種々の漸移的組織を作っている。すなわち、脱水、酸化の初期には水マンガン鉱の結晶粒界や割目に沿つてパイロルース鉱化が見られ (写真 2-A), ついでパイロルース鉱中に骸晶状水マンガン鉱が残存する程度に脱水、酸化が進行し (写真 2-

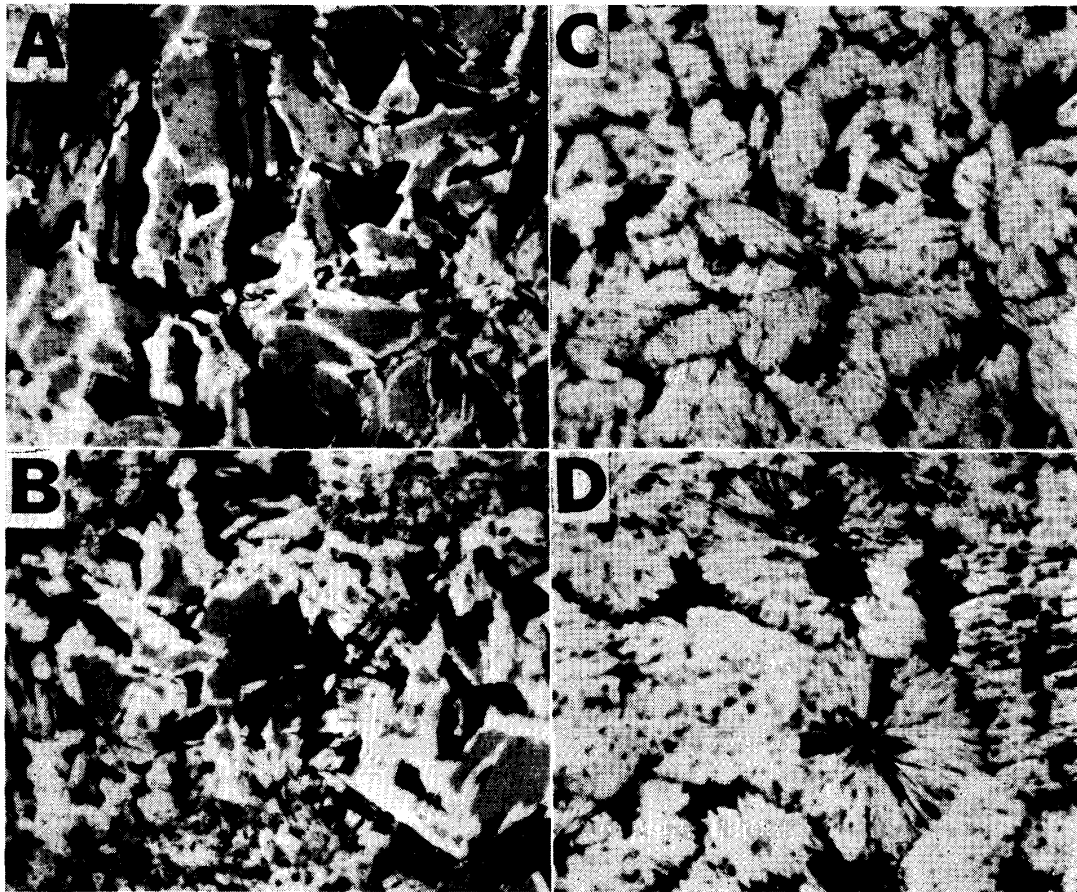


写真 2 鉱石の顕微鏡組織 × 320
白: パイロルース鉱 灰: 水マンガン鉱 黒: 空隙

B), 最終的にはパイロルース鉱のみの寄木細工構造 (写真 2-C) や球顆状組織 (写真 2-D) を呈するようになる。

冥迦沢鉱床産マンガン鉱石には反射顕微鏡下で上述のような組織が認められるが、全般的に殆

9) 岡田広吉: 選研彙, 14 (1958), 75.

ど全てがパイロルース鉾で構成され、水マンガングルと菱マンガングルは極めて少量を随伴するに過ぎない。このパイロルース鉾の大部分は組織の上から水マンガングルの脱水、酸化の結果として生成したものと推定される。

C) X線廻折線： 鉾石中から、均質な部分 (A)、微細網状脈の多い部分 (B)、粉状で微量の菱マンガングルを混える部分 (C) の3試料を選択し、X線的に検討した。X線廻折線の撮影にはガイガーフレックスを用い、撮影条件は、波長：FeK α 、フィルター：なし、30 kV・10 mA、8-1-4、1°・1°・0.4 mm、2° / min、2cm / min、である。3試料のX線廻折線は Fleischer・Richmond¹⁰⁾がパイロルース鉾と水マンガングルについて得た値と共に第1表に掲げた。

第1表 鉾石の X 線廻折線

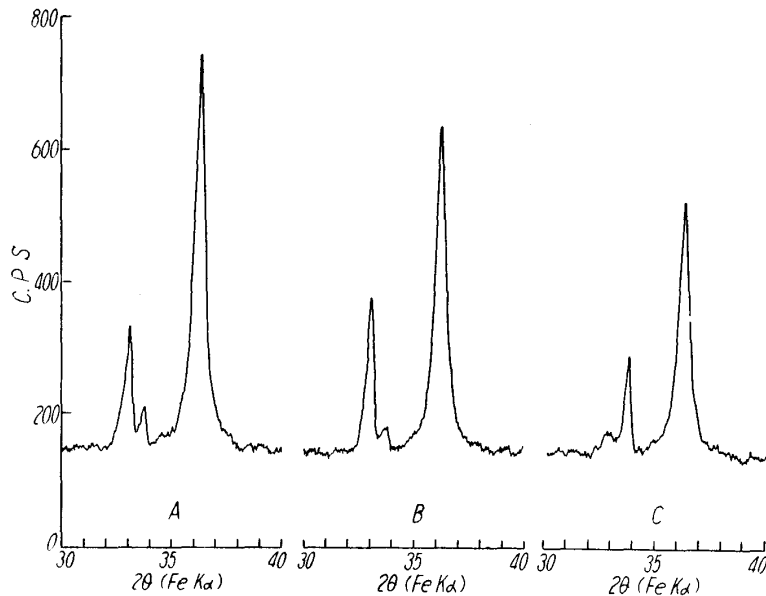
A		B		C		パイロルース鉾 ¹⁰⁾		水マンガングル ¹⁰⁾	
$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
4.24	4	4.24	6	4.40	22	4.08	2		
		3.75	5					3.700	1
3.40	32	3.40	48	3.43	12	3.425	2	3.385	10
3.34	12	3.34	9	3.33	40	3.346	1		
3.106	100	3.107	100	3.109	100	3.096	10	3.096	1
		2.832	5					2.883	1
2.637	9	2.636	27			2.651	0.5	2.616	9
						2.537	1		
								2.506	2
2.405	16	2.405	16	2.403	28	2.396	6	2.402	6
								2.359	0.5
								2.310	0.5
2.271	4	2.270	6					2.263	7
2.206	8	2.198	5			2.190	3	2.186	3
2.110	10	2.108	13	2.112	18	2.108	4		
1.973	8	1.972	8	1.976	8	1.964	4		
		1.782	5			1.785	1		
		1.765	3					1.771	6
		1.702	6			1.708	1	1.694	5
		1.671	8					1.661	9
1.624	20	1.624	20	1.624	32	1.618	8	1.629	5
1.556	13	1.557	13	1.556	13	1.550	7		
		1.503	3					1.493	5
		1.432	5	1.438	5	1.434	2		

ここに注意を要するのは、Fleischer・Richmond がパイロルース鉾と水マンガングルに与えたX線廻折線には極めて少量ながら両者が混在していることである。しかし、この点を除いて試料 (A) および (B) はパイロルース鉾を主体として少量の水マンガングルを混入し、試料 (C) には水マンガングルの混入がさらに微量であることを察知できる。

3試料のX線廻折線から、パイロルースと水マンガングルの混合状態を比較するために、両鉾の

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

最強廻折線が含まれる $2\theta = 30\sim 40^\circ$ ($\text{FeK}\alpha$) の範囲を第2図に摘出した。本図から明らかなように、パイロルス鉱の最強廻折線である 3.1\AA ($2\theta: \text{FeK}\alpha 36.35^\circ \pm$) の強度は (A)・(B)・(C) の順序で低下し、水マンガン鉱の最強廻折線 3.4\AA ($2\theta: \text{FeK}\alpha 33.10^\circ \pm$) のそれは (B)・(A)・(C) の順に低下する。この結果は、微細網状脈の多い部分は水マンガン鉱、均質な部分は



第2図 供試鉱石のパイロルス鉱と水マンガン鉱の最強X線回折線

パイロルス鉱に富んでいることを示す。3試料に見られる $4.25\sim 4.40\text{\AA}$ の廻折線については明らかでないが、モンモリロナイトの混入が推定される。

X線廻折線の検討から、冥迦鉱床産マンガン鉱石はパイロルス鉱と水マンガン鉱から構成され、試料によつてその量比を異にしていることが明瞭になつた。菱マンガン鉱は顕微鏡下で同定したが、X線廻折線では認知されない。

D) 示差熱分析: X線廻折線に用いた試料の D. T. A. 曲線は第3図のごとくである。D. T. A.の実験条件は、 -200 mesh の試料を 0.5 gr 用い、昇温率は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。

D. T. A. 曲線には反射顕微鏡、X線廻折線で確認されたパイロルス鉱、水マンガン鉱の特徴的ピークが明示されている。すなわちX線的に水マンガン鉱の多い試料 (B) には水マンガン鉱の脱水 ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) による 380°C の吸熱ピークが存在し、水マンガン鉱の混入量のやや少ない試料 (A), (C) には、この吸熱ピークが認められない。パイロルス鉱は独特のピーク温度で2段の脱酸素反応 ($670^\circ\text{C}: \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}$, $960\sim 970^\circ\text{C}: \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}$) を行い、かつ第1段目の脱酸素反応の後に副ピーク ($770\sim 880^\circ\text{C}$) を附随している。

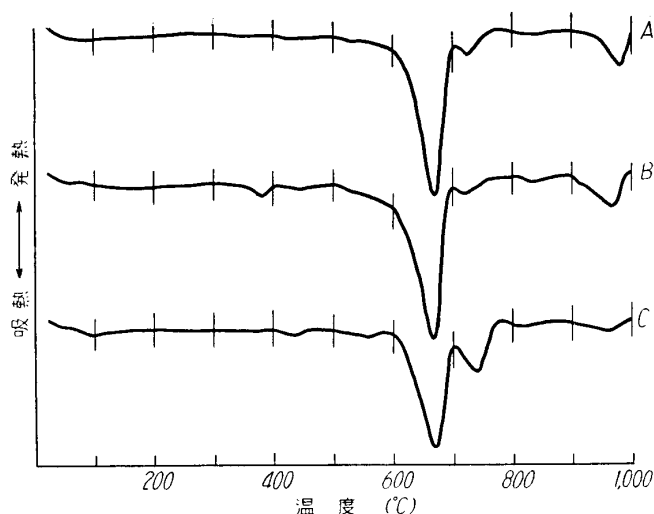
パイロルス鉱の副ピーク¹²⁾は、全てのパイロルス鉱に出現するものでなく、筆者らの一人 (K. O.)¹³⁾はその存否によつてパイロルス鉱の D. T. A. 曲線を A・B の2型に区分した。副ピークの原因はまだ明らかでないが、このピークの前後で加熱産物の色調が多少変化することが指摘されたに止つている。本実験で得られた D. T. A. 曲線のうち、試料 (C) はパイロルス鉱の副ピークが鮮明であるので、この試料を用いて副ピークの原因を解決するために次の実験を

11) Kulp, J. L. and J. N. Perfetti: Mineral. Mag. 29 (1950), 237.

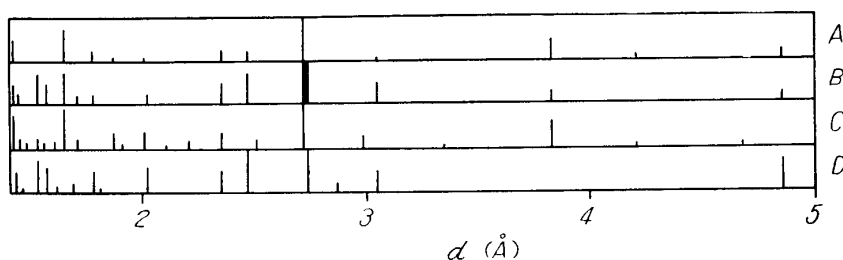
12) 鶴飼保郎, 西村新一, 前田 喬: 鉱物, 2 (1956), 431.

13) 岡田広吉: 岩鉱, 44 (1960), 230.

行つた。すなわち、試料 (C) の副ピークは他の試料に比べてピーク温度が高い (740°C) のみならず、ピークの振幅が大きく、かつ第2段目の脱酸素反応ピークの温度が低く (960°C)、振幅も小さい特徴を有し、同時に副ピークの回復直後に緩慢で小さい発熱ピーク (780°C) が存在する。実験は試料 (C) を D.T.A. と同一条件で副ピーク前後の 700°C および 800°C まで加熱し、急冷してX線粉末写真を撮影した (第4図)。加熱後の試料は 700°C で黒色、800°C で褐色となり、X線廻折線は、700°C ではピクスビ鉱を主として、少量のハウスマン鉱を伴い、800°C ではハウスマン鉱とピクスビ鉱の相対強度がほぼ等しい。この結果から、本試料は副ピーク前にすでに少量のハウスマン鉱を、次いで副ピークと発熱ピークを経て多量のハウスマン鉱を生成したと解釈され、第2段目の吸熱ピークは副ピークや発熱ピークによるハウスマン鉱の生成に伴つてピクスビ鉱の量が甚だしく減少したため、振幅を極端に低下したものと思われる。



第3図 供試鉱石の示差熱分析曲線



第4図 加熱試料のX線回折線模式図

A: 700°C 加熱, B: 800°C 加熱, C: ピクスビ鉱*, D: ハウスマン鉱**
* A. S. T. M Card 8-10 ** A. S. T. M. Card 8-17

菱マンガン鉱は D.T.A. で 600~700°C の吸熱ピークとこれに続く発熱ピークを有し、 $\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$, $\text{MnO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}$ の反応を行うことが知られている⁹⁾。本実験試料には何れもパイロルース鉱と水マンガン鉱の他に、X線的に認知されない程度の菱マンガン鉱を顕微鏡下で確認している。したがつて、770~880°C の副ピークを菱マンガン鉱の存在に起因する熱反応とすることができる。700°C 加熱産物に認められたハウスマン鉱は、この温度ですでに菱マンガン鉱が分解していることを示し、またパイロルース鉱の2段目の吸熱ピークが減少するのは、1段目の脱酸素反応で生成したピクスビ鉱の相当量が菱マンガン鉱の分解に伴つてハウスマン鉱を生成した結果と考えられる。

本邦産パイロルース鉱の中で、D. T. A. に副ピークを有する試料は、北海道美利加鉱山¹²⁾、青森県深浦鉱山¹²⁾、同南股鉱山³⁾、秋田県白岩鉱山²⁾などに産することが報告されている。これらの諸鉱山は何れも新第三紀中新世の堆積岩を母岩とする層状マンガン鉱床であつて、鉱石は漆黒~青黒色を呈し、X線廻折線ではパイロルース鉱の他に不純物の混在が確認されない。本実験結果のように、D. T. A. におけるパイロルース鉱の副ピークを全て菱マンガン鉱の混入に起因すると

説明することは、本邦の第三紀層中の層状マンガン鉱床に伴うことが多いモンモリロナイトも700°C 附近に吸熱ピークを有するので困難がある。しかし、副ピークを有するパイロルース鉱の産出が現在まで知られた範囲では第三紀層中の層状マンガン鉱床に限定され、かつ鉱石の外観が「おいらんマンガン」の特徴に一致していることは興味ある事実であつて、先に述べたパイロルース鉱と菱マンガン鉱の共生関係にも関連して、鉱床の成因を考察する一資料になるであろう。

これまで述べた諸実験によつて、冥迦沢鉱床産「おいらんマンガン」はパイロルース鉱を主体とし、少量の水マンガン鉱および菱マンガン鉱を混えることが明らかになつた。しかも、パイロルース鉱の大部分は水マンガン鉱の仮品として存在し、水マンガン鉱の脱水、酸化によつて生じたものと推定される。そして、金属光沢を有する黒色結晶のパイロルース鉱は、鉱化作用の末期に細脈状や晶洞鉱物として晶出した水マンガン鉱から変化したものであり、亜金属光沢を示す塊状のパイロルース鉱は、比較的初期に晶出した微粒の水マンガン鉱から変化したものである。なお、最外部の煤状パイロルース鉱は酸化の最も進んだパイロルース鉱と推定される。また菱マンガン鉱は水マンガン鉱と共に初生的に沈澱したものと考えられ、この一部もパイロルース鉱に変化したと思われるが確証に乏しい。

4. 「おいらんマンガン」の定義

吉村豊文⁷⁾によると、第三紀層中の酸化マンガン鉱脈は沼館型鉱床と呼ばれ、この型の鉱床を特徴づける鉱石は「おいらんマンガン」とされている。今回、玉路鉱山の「おいらんマンガン」を吟味した結果、水マンガン鉱の仮品を有するパイロルース鉱を主とすることが判明したが、かかる仮品は筆者らのこれまでの研究によると、 MnO_2 品位が高いにもかかわらず、電池の減極性に乏しく、「おいらんマンガン」の既知の性質と良く符合する。

二酸化マンガン鉱物の電池性能については、これまで多くの研究¹⁴⁾がある。この結果によると、 γ - MnO_2 が最も勝れ、パーネス鉱、クリプトメレーン鉱がこれにつき、パイロルース鉱が最も劣る。しかし、パイロルース鉱にあつても産状や鉱物としての性質の多少の偏倚によつて、相当大巾に電池性能を変じ、例えば初生的に晶出したと思はれる青森県南股鉱山⁹⁾のパイロルース鉱は乾電池用として充分使用に堪える。

東北地方内帯には酸化マンガン鉱の鉱脈も多いが、鉱層に属するものも甚だ多く、「おいらんマンガン」は秋田県白岩鉱山⁹⁾のごとく後者の方にもしばしば産し、かつ岩手県高峰鉱山¹⁵⁾のように古期堆積岩中の層状マンガン鉱床の露頭部の二酸化マンガン鉱床中にも産する。

つまり、「おいらんマンガン」を水マンガン鉱後のパイロルース鉱と規定するのが最も合理的であつて、地質時代や鉱床の形態とは無関係である。

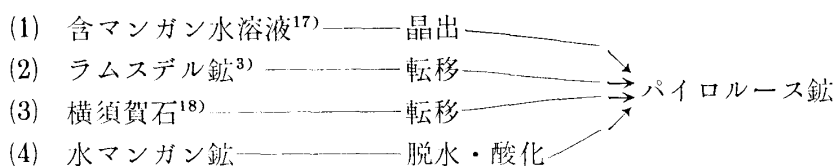
5. 「おいらんマンガン」の形成

本邦におけるパイロルース鉱の産出は、各種マンガン鉱床の酸化帯、第三紀層を母岩とするマンガン鉱床、温泉沈澱物などから知られ¹⁶⁾、パイロルース鉱の生成には産状や共生鉱物などから次の過程が考えられている。

14) 例えば, McMurdie, H. F. and E. Golovato: J. Res. Nat. Bur. Stand. **41** (1948), 589.

15) 南部松夫, 岡田広吉: 岩鉱, **43** (1960), 108.

16) 伊藤貞市, 桜井欽一: 日本鉱物誌. 3版, 上 (1947), 222.



上記過程のうち、二酸化マンガン鉱床の形成に主要な役割を演じたものは、(1)および(4)であつて、とくに、「おいらんマンガン」を生成する(4)の過程については筆者らがしばしば報告した。

古期岩層を母岩とする層状マンガン鉱床の露頭附近の二酸化マンガン鉱は、少数の例を除いて大部分が(1)および(3)の過程を経て、パイロルース鉱、横須賀石、クリプトメレーン鉱などから構成されている。これに反して、第三紀層中のマンガン鉱床における二酸化マンガン鉱の種類や共生関係は複雑であるが、パイロルース鉱と水マンガン鉱に限定してみると、両鉱の共生関係や垂直的な分布状態は一般的に次のごとくである。すなわち、両鉱が共生して産出する場合には、パイロルース鉱の大部分は水マンガン鉱の脱水、酸化の結果として生成されており、またマンガン鉱脈、鉱層を問わず地表附近はパイロルース鉱に富み、地下水面を界として下部は水マンガン鉱である傾向を有し、パイロルース鉱と水マンガン鉱の垂直的な累帯配列が比較的顕著である。鉱物の累帯配列は鉱床生成当時の種々なる条件を反映した結果であるが、水マンガン鉱とパイロルース鉱のこのような累帯配列は、さきに述べた両鉱の関係から二次的に形成されたと見るのが妥当であろう。しかし、例えば南股鉱山における両鉱の分布は、地下水面を境界として厳密に区分されているわけではない。この1つの理由は、初生的に生成したパイロルース鉱が水マンガン鉱と共生して地下水面以下にも賦存しているためであり、また地下水面以上にも未変質の水マンガン鉱が残存していることによる。水マンガン鉱の脱水、酸化については、その要素として最も大きい地下水面の位置は、現在の地下水面のみならず、現地形がほぼ形成されるに到る変遷にまで遡つて考察する必要があるが、また断層や裂隙の存在、ならびに地下水面に及ぼす岩質の影響なども考慮しなければならない。

東北地方内帯のマンガン鉱床は、青森県西津軽地方と秋田県大館地方に集中的に分布し、明治以来、数多の鉱床が開発された。これらの地域における個々の鉱床から産出したマンガン鉱石の鉱物組成は、現在ではその詳細を知り得ないが、最近に至つて明らかにされた2、3のこの地域産マンガン鉱石の鉱物組成^{1),3)}、天然における水マンガン鉱の変質、水マンガン鉱とパイロルース鉱の共生関係、また両鉱の垂直的な累帯配列の傾向などから、相当数の鉱床で水マンガン鉱後のパイロルース鉱、すなわち「おいらんマンガン」を採掘したであろうことは容易に推定され、肉眼的にも化学分析結果においても極めて高品位の二酸化マンガン鉱でありながら、電池性能が甚だ低い鉱石として「おいらんマンガン」を区分していたことは当然であると首肯される。

6. 総 括

(1) 玉路鉱山冥迦沢のマンガン鉱床は地質、母岩の変質、鉱石の組織などから低温の水溶液から沈澱した鉱床と考えられる。

(2) 鉱石は水マンガン鉱と菱マンガン鉱が初生的に沈澱し、その後水マンガン鉱の脱水・酸化によつてパイロルース鉱に変じたものである。菱マンガン鉱の変質は明らかでない。パイロルース鉱の外観上の多様性は、水マンガン鉱の物理的な差異および変質の程度によるものである。

(3) 本鉱床産パイロルース鉱は、 MnO_2 品位が高いにもかかわらず、電池性能が悪く、「お

17) 鉢谷 宥, 原田準平: 鉱物, **3** (1957), 300.

18) 南部松夫, 谷田勝俊: 岩鉱, **45** (1961), 39.

いらんマンガン」と呼ばれているものに該当する。「おいらんマンガン」は筆者らの従来の研究、および本研究によつて、水マンガン鉱後のパイロルース鉱と定義するのが最も妥当である。

(4) 「おいらんマンガン」は地質時代や鉱床の形態には無関係であつて、マンガン鉱床成因区分の基準にはならない。

試料採集に当つて現地案内の労をとられた福島県大沼郡本郷町字関山 五十嵐富蔵氏、ならびに実験に協力された選鉱製錬研究所 北村強氏に対して感謝の意を表する。