

# 福島県沼沢沼附近有倉沢の褐鉄鉱と酸化マンガン鉱について

南部松夫\* 岡田広吉\* 谷田勝俊\* 五十嵐俊雄\*\*

Studies on Limonite and Manganese Oxide Minerals from Arikurazawa Near Numazawanuma, Fukushima Prefecture. By Matsuo NAMBU, Kōkichi OKADA, Katsutoshi TANIDA and Toshio IGARASHI.

The limonite and manganese oxide ores deposited from recent mineral springs at Arikurazawa occur on rhyolite of miocene age in layer form. The lower part of the ore bodies are composed of manganese oxide, and though the upper part of limonite ore. From the texture and structure of the ores, the former is considered to be precipitated chiefly by chemical action, while the latter is biochemically.

The limonite is amorphous in X-ray examination, but it is considered from its dehydration phenomena as aggregate of very fine crystallites of hydrated ferric oxides. Though manganese oxide mineral is identified as mineral birnessite, the phase change by heating is rather similar to artificial  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. This specimen is considerably pure, but the result calculated on Jones and Milne's formula from its chemical composition does not show desirable agreement. Therefore, chemical formula of this mineral will have to be reconsidered.

(Received Nov. 30, 1962)

## 1. 緒 言

本邦の火山地帯にはしばしば火山性起源の温泉や冷泉に由来する酸化マンガン鉱・褐鉄鉱・硫黄・方解石などの沈澱がみられ、とくに前2者は稼行に堪える規模にまで発達している例が尠くない。また他方、古い地質時代のマンガンおよび鉄鉱床の一部は、最近の研究によると、母岩と同生的な堆積鉱床であることが漸次明らかとなり、このような鉱床の生成機構を考察する上で、現世の沈澱にかかる褐鉄鉱や酸化マンガン鉱（通常マンガン土と呼ばれる）の鉱物組成を明らかにすることは必要欠くべからざることである。

温泉や冷泉からの沈澱物の鉱床学的ならびに鉱物学的研究はこれまで数多く行なわれて来たが、酸化マンガン鉱の鉱物組成に関する研究は例外的に少なく、極く最近になつて、2・3の研究が発表されたにすぎない。すなわち、針谷宥・原田準平<sup>1),2)</sup>は北海道駒ヶ岳鉱山・阿寒鉱山および新見温泉産マンガン土を研究し、鉱物組成はパイロルース鉱・クリプトメレーン鉱・バーネス鉱・ランシー石であることを明らかにし、高橋維一郎<sup>3)</sup>は岩手県夏油温泉の石灰華に附随するクリプトメレーン鉱を報告した。また、Hewett および Fleischer<sup>4)</sup> は北米諸州の温泉に伴なわ

選鉱製錬研究所報告 第388号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\* 地質調査所仙台駐在員事務所

1) 針谷 宥, 原田準平: 鉱物, **3** (1957), 300.

2) 針谷 宥, 金成則彦: 科学, **32** (1962), 316.

3) 高橋維一郎: 岩大工研報, **10** (1957), 24.

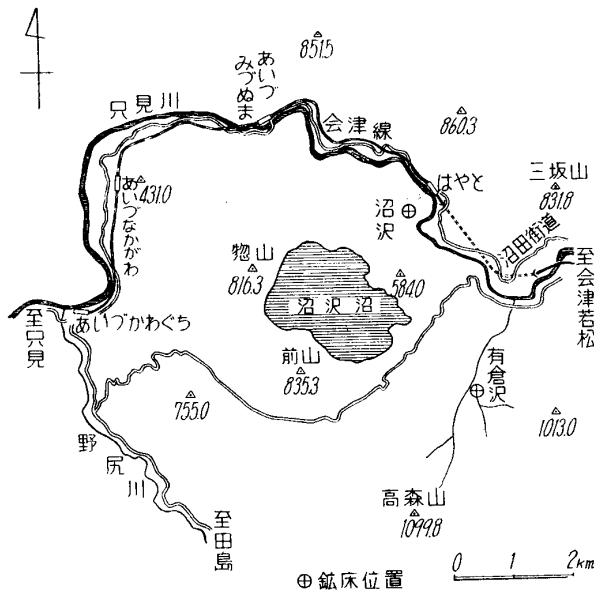
4) Hewett, D. F. and M. Fleischer: Econ. Geol. **55** (1960), 1.

れるマンガン鉱を検討してサイロメレーン鉱・クリプトメレーン鉱・ランシー石・褐色酸化物および黑色酸化物を識別した。

筆者らの一人 (T. I.) は表題地域の褐鉄鉱とこれに接して賦存する酸化マンガン鉱床を観察する機会があつた<sup>5)</sup>。これらの鉱床は後にも述べるように後火山活動としての鉱泉に由来するものであるが、その後の鉱石の研究によつて、褐鉄鉱と酸化マンガン鉱の生成機構の差異や鉱物学的性質に関して興味ある2・3の新知見を得たので、これらの概要を報告する。

## 2. 有倉沢褐鉄鉱および酸化マンガン鉱々床の概要

有倉沢鉱床は会津若松市の西方直距 30 km の只見川中流右岸、福島県大沼郡金山町有倉沢の支流に位置する。鉱床に至るには会津若松より会津線にて会津水沼駅下車、バスにより沼沢部落に至り、これより徒歩によらねばならない。沼沢部落よりの所要時間は約 30 分である (第1図)。



第1図 鉱床位置図

この地域は沼沢火山を主体とし、その中心部にはカルデラ湖の沼沢沼があり、その外側に2重の外輪山が形成されていることで著名である。沼沢沼の北方は急壁をなして只見川に面し、かつて硫黄・褐鉄鉱を採掘した沼沢鉱山はこの中腹にある。有倉沢は高森山に発し、沼沢火山の東側の外輪山沿いに北流して只見川に合流している。褐鉄鉱・酸化マンガン鉱々床の露頭は有倉沢の支流のかなり急勾配の流路に沿つて分布している。

本地域の地質は緑色凝灰岩類と流紋岩を基盤とし、これらをおおつて沼沢火山噴出物がかなり広範囲に分布している。緑色凝灰岩類は会津盆地西縁に発達する新第三紀中新世中～下部層の利田層・荻野緑色凝灰岩層に対比される。本層は変朽安山岩・緑色凝灰岩・凝灰角礫岩・流紋岩質凝灰岩よりなるが、有倉沢では凝灰角礫岩および緑色凝灰岩が露出している。流紋岩は緑色凝灰岩層に貫入した岩脈状のもので、かなり規模が大きく有倉沢の鉱床附近に比較的広く分布している。これらの新第三紀層を被覆している沼沢火山噴出物は沼沢沼を中心に東南方に広く発達分布し、噴出時期を2期に区分しうる。初期噴出物は両輝石角閃石石英安山岩質の熔岩および角礫岩で惣山・前山・藤ヶ崎・高森山などに分布し、後期噴出物は凹地状に堆積した火山碎屑物で、沼沢シラス<sup>6)</sup>と呼ばれる白色ないし褐色火山灰を主体とし、一部に角礫や火山礫を含有し、また火山角礫岩を挟在することもある。

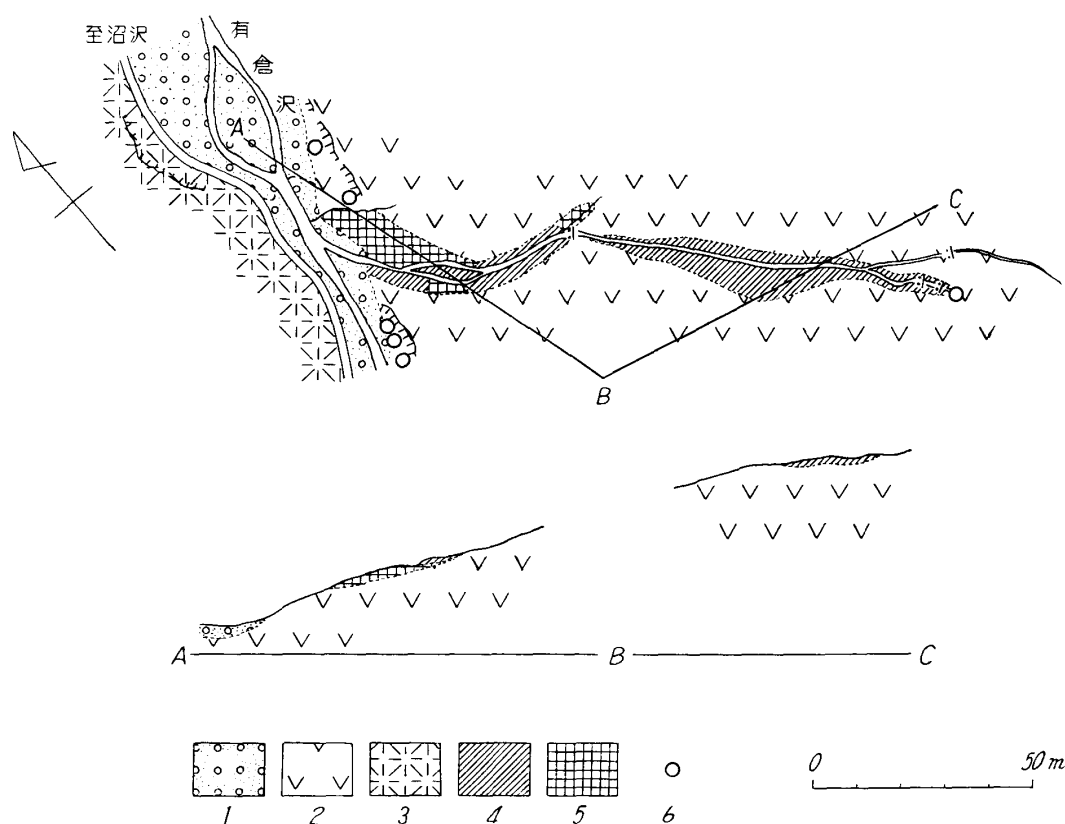
本地域の鉱床は沼沢火山に関連して生成された沼沢鉱山の硫黄・褐鉄鉱々床で代表される。本鉱山硫黄鉱床は昭和33年まで採掘された。現在は坑道崩落し詳細は不明であるが、典型的な鉱

5) 五十嵐俊雄: 未利用鉄資源, 8 (1960), 131.

6) 福島県: 20万分の1 福島県地質図説明書, (1962), 29.

染鉱床であつたといわれている。また褐鉄鉱々床は沼沢鉱山の外に数箇所、の鉱床が知られているが、いずれも含鉄鉱泉から化学的ないし生物化学的に沈澱して生成されたものである。有倉沢鉱床も沼沢火山を圍繞するように分布する褐鉄鉱々床の1つであつて、現在でもなお、褐鉄鉱の生成が観察され、かつ褐鉄鉱々床の下部に酸化マンガン鉱を伴なつている特徴を有する。

有倉沢鉱床附近の地質および鉱床の分布状態は第2図のごとくであつて、鉱床は流紋岩地帯を北西流して有倉沢に合流する小支流の流路に沿つて小規模に発達している。現在生成過程にある鉱床の上限には常に湧水孔（鉱泉）が存在する。湧水孔の上流側には鉱床が認められないことから、鉱床はこの湧水孔に由来することが明らかである。



第2図 有倉沢露頭の地質鉱床図

- 1 砂礫層      2 流紋岩      3 緑色凝灰岩
- 4 褐鉄鉱層    5 黒色酸化マンガン鉱層
- 6 湧水孔・硫気孔

第2図の断面図から明らかなように、鉱床の賦存状態はまず流紋岩の直上に泥状の黒色酸化マンガン鉱層があり、その上部に赤褐色褐鉄鉱層が沈積している。この両鉱層の境界は明瞭で、沈澱時期に差異があるように観察された。現在の流路と異なるところでは黒色酸化マンガン鉱層のみが存在し、上部の褐鉄鉱層を欠く場合もあり、また露頭の沢の中流の滝附近より上流側では黒色酸化マンガン鉱層の分布は薄く、湧水孔附近では全く存在していない。中流の滝から下流では黒色酸化マンガン鉱層の厚さは平均 30~40cm、褐鉄鉱層は 20~30cm である。なお、本鉱床附近の有倉沢中には硫気孔や鉱泉が多くみられる。

### 3. 実験方法

現地にみる試料は泥状で含水量が高いが、実験に供したのは、採取後室内に約1カ年放置し自然乾燥したものである。

顕微鏡観察用の薄片は試料が粉化し易いので、試料をバルサム中に封じこみ固定した後に薄片にした。

化学分析は常法にしたがつて実施した。諸成分のうち、水については  $110^{\circ}\text{C}$  加熱の減量を  $\text{H}_2\text{O}$  (-) とし、 $\text{H}_2\text{O}$  (+) の定量は Shapiro および Brannock の方法<sup>7)</sup> によつた。また微量成分は日立製 GPO 型分光々電光度計を用い分光々度法で定量した。

X線廻折線は粉末写真法とデフラクトメーターを併用して測定した。両法の実験条件は対陰極は Fe, フィルターなし, 電圧は 30kV とし, 前者の電流は 6 mA, カメラ半径は 30.25mm, 露出時間は 40~60min, 後者の電流は 10mA, スリットは  $1^{\circ}$ ,  $1^{\circ}$ , 0.4mm, 時定数と計数率はともに 4, 走査速度は  $2^{\circ}/\text{min}$ , チャート速度は 2 cm/min である。

示差熱分析の実験条件は試料を 0.5 g 使用し昇温率は  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とした。

加熱による重量変化の測定には理学電機製自動記録式示差熱天秤装置を使用し, 昇温率は  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で行なつた。

酸化マンガン鉱を加熱して鉱物相の変化を追跡すると, 他の方法では不確実なマンガン鉱物の同定に有力な指針を与えることがあるので, 示差熱分析と同一条件で試料を加熱し,  $100^{\circ}\text{C}$  ほどの加熱生成物を X線粉末写真法で検討して鉱物相の変化を追跡した。

### 4. 褐鉄鉱

A) 肉眼観察 乾燥後の褐鉄鉱は火山地帯に産する普通の褐鉄鉱と同様に赤褐色を呈し, やや粗鬆であつて指頭で容易に粉化できる。鉱石中には草木の茎・根などを混じり, しばしば白黄色の微細粒子が認められ, また粗密の度を異にして層状~同心円状構造をなすこともある。

B) 顕微鏡観察 透過顕微鏡下では空隙に富み, 濃赤褐色, 等方性で不純物を認めず, ほとんどすべてが藻類の外形を保っている。この藻類は未鑑定であるが, 産状からみて現生種に属することには問題がない(写真1)。

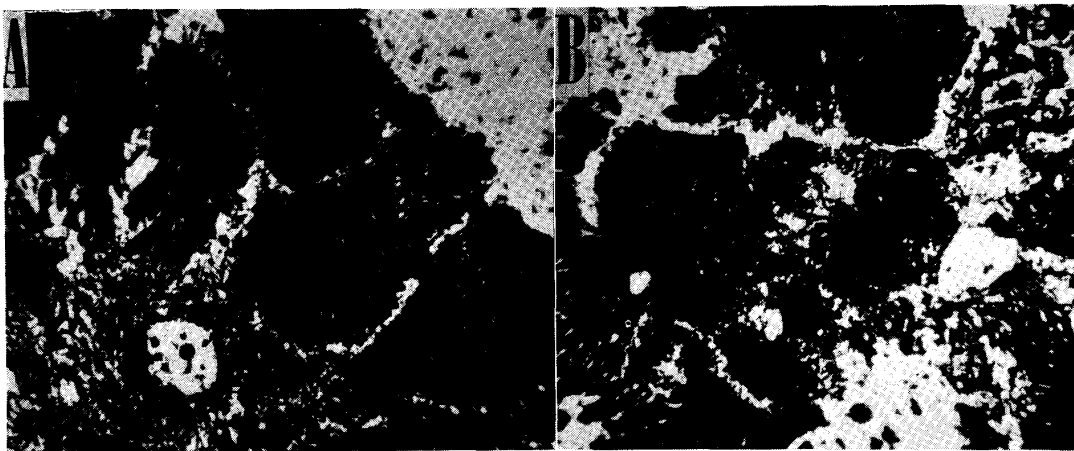


写真1 有倉沢産褐鉄鉱の透過顕微鏡写真 ×60

C) X線廻折線 本試料はX線廻折線が全く認められず非晶質と判定された。

7) Shapiro, L. and W. W. Brannock: Anal. Chem. 27 (1955), 560.

D) 化学組成 化学分析値は第1表のごとくである。本表に示された  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などは肉眼や顕微鏡で認められなかつた不純物, おそらく微細な粘土鉱物に由来するものであろう。なお, 水分については加熱変化を記述した後で考察する。

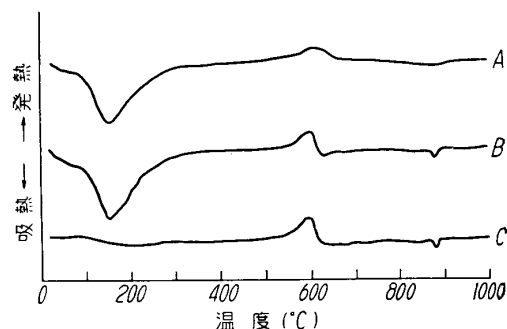
E) 示差熱分析曲線 示差熱分析曲線(第3図A)には  $100\sim 300^\circ\text{C}$  にわたる大きな巾の広い吸熱,  $600^\circ\text{C}$  附近の緩慢な発熱,  $870^\circ\text{C}$  の微小な吸熱の3ピークが存在する。第3図Aの実験後, 室内に約5ヶ月放置した試料および  $250\sim 300^\circ\text{C}$  の温度範囲に 24hr 加熱した試料の示差熱分析曲線はそれぞれ同図 B・Cのごとくである。曲線 B・C の試料も実験前に X 線的に検討したが, いずれも非晶質であった。曲線 A と B を比較すると,  $100\sim 300^\circ\text{C}$  の吸熱ピークに変化はないが,  $600^\circ\text{C}$  の発熱ピークは B が遙かに高くなり, 同時に  $870^\circ\text{C}$  の吸熱ピークも明瞭になった。曲線 C では  $100\sim 300^\circ\text{C}$  の吸熱ピークがほとんど消失したが,  $600^\circ\text{C}$  と  $870^\circ\text{C}$  の両ピークの強さは曲線 B とほとんど同じである。

化学分析値と X 線廻折線からみて, 本鉱は過剰な水分を含む非晶質褐鉄鉱と考えられるが, 示差熱分析曲線は既知の非晶質褐鉄鉱<sup>8),9)</sup>と多少異なっている。すなわち非晶質褐鉄鉱は附着水の脱出に伴う吸熱ピークと赤鉄鉱化に起因する  $510\sim 530^\circ\text{C}$  の鋭敏で顕著な発熱ピークを有する。一方針鉄鉱に非晶質褐鉄鉱を混じるときには発熱ピークが低温側に移行して緩慢となり<sup>10)</sup>, また同一鉱物でも結晶度の高低によつてピークの温度・振巾・面積を異にすることが知られている<sup>8),9)</sup>。有倉沢産のものは既述のごとく  $200^\circ\text{C}$  以下の脱水によると考えられる吸熱ピークと, これに続く赤鉄鉱化によると考えられる発熱ピークを具えているが, 後者の温度が既知のものより遙かに高温側にずれている。また第3図 B の発熱ピークの形から, X 線的に非晶質状態にあると考えられる褐鉄鉱の発熱ピークにも高低があることを示し, この状態は同図 C よりみて,  $300^\circ\text{C}$  以下の長時間の加熱によつても影響されない性質をもっている。

F) 加熱減量曲線 本鉱の加熱減量曲線(第4図)には  $300^\circ\text{C}$  以下で顕著な減量があり, これ以上の温度では徐々に減量するが,  $300\sim 600^\circ\text{C}$ ,  $600\sim 750^\circ\text{C}$  および  $800\sim 900^\circ\text{C}$  の間でやや明瞭な減量がある。すすなわち,  $200^\circ\text{C}$  まで約 18.5% の減量がみられるが, これは化学分析による  $\text{H}_2\text{O}(-)$  の値 18.60% にほぼ一致する。つぎの  $200\sim 300^\circ\text{C}$  の間で約 6.5% の減量を示

第1表 有倉沢産褐鉄鉱の化学組成

	重量百分率	分 子 比	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	60.96	384.9	1.00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.19	21.5	
MnO	0.03	0.4	
CaO	0.26	4.6	
MgO	tr.		
$\text{TiO}_2$	0.01	0.1	
$\text{SiO}_2$	4.33	72.1	
$\text{H}_2\text{O}(+)$	13.68	760.0	1.97
$\text{H}_2\text{O}(-)$	18.60	1033.3	
合 計	100.06		

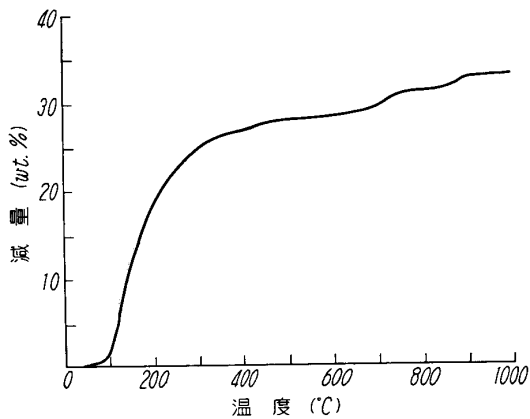


第3図 有倉沢産褐鉄鉱の示差熱分析曲線

- A: 採取後約1ヶ年経過した試料  
 B: 採取後約1年5ヶ月経過した試料  
 C: Bを  $250\sim 300^\circ\text{C}$  に 24hr. 加熱した試料

8) 南部松夫: 選研彙, 11 (1955), 35.  
 9) 南部松夫: 鉱物, 2 (1955), 275.  
 10) 南部松夫, 伊藤建三: 選研彙, 16 (1960), 1.

し, 分析値の  $\text{H}_2\text{O}$  (+) よりこれを差引くと約7.2%の水が残ることになり,  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$  の比はほぼ 1:1.3 になる. それ故不純物に伴なわれる水の影響を考えると, 不純物をのぞいた含水酸化第2鉄は  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  にちかい組成であると考えられる. つぎに  $300\sim 600^\circ\text{C}$  の間で約3%



第4図 有倉沢産褐鉄鉱の加熱減量曲線

の脱水がみられ, 同様にして分析値より  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$  比を求めるとほぼ 1:0.6 となり, 赤鉄鉱化直前には恐らく  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  に近似の組成であつたと推定される. 以後  $600\sim 750^\circ\text{C}$  で約2.5%,  $800\sim 900^\circ\text{C}$  で約1.7%が脱水し,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および不純物と結合する水分の完全な放出が行なわれたものと考えられる. 加熱減量曲線より概算した減量は約32.2%であつて, 化学分析で定量された全水分32.28%にほとんど一致し, 加熱による減量はほぼ脱水に基くものと考えられる.

G) 加熱変化 加熱試料は  $500^\circ\text{C}$  まで非晶質であり,  $600^\circ\text{C}$  に至つて漸く赤鉄鉱の拡散したX線廻折線が出現し,  $700^\circ\text{C}$  で明瞭な赤鉄鉱となる.

しかし, この赤鉄鉱のX線粉末写真は天然産赤鉄鉱に比べて鮮明度が著しく劣っている. したがつて示差熱分析曲線の  $600^\circ\text{C}$  を中心とした発熱ピークは非晶質褐鉄鉱の赤鉄鉱化に伴う発熱反応,  $880^\circ\text{C}$  の吸熱ピークは粘土鉱物の脱水によるものと考えられる.

つまり本鉱は  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1.97\text{H}_2\text{O}$  の化学組成をもつ非晶質褐鉄鉱で, 本鉱を示差熱分析と同じ条件で加熱すると  $300^\circ\text{C}$  附近で  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ほぼ  $600^\circ\text{C}$  で  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  の化学組成をもちながら, 非晶質であり, 発熱ピークは赤鉄鉱化による発熱反応と脱水による吸熱反応がほぼ同時に行なわれた結果として現われたものと解される.

## 5. 酸化マンガン鉱

A) 肉眼観察 酸化マンガン鉱は泥状で黒色であり, いわゆるマンガン土に特有の外観を示

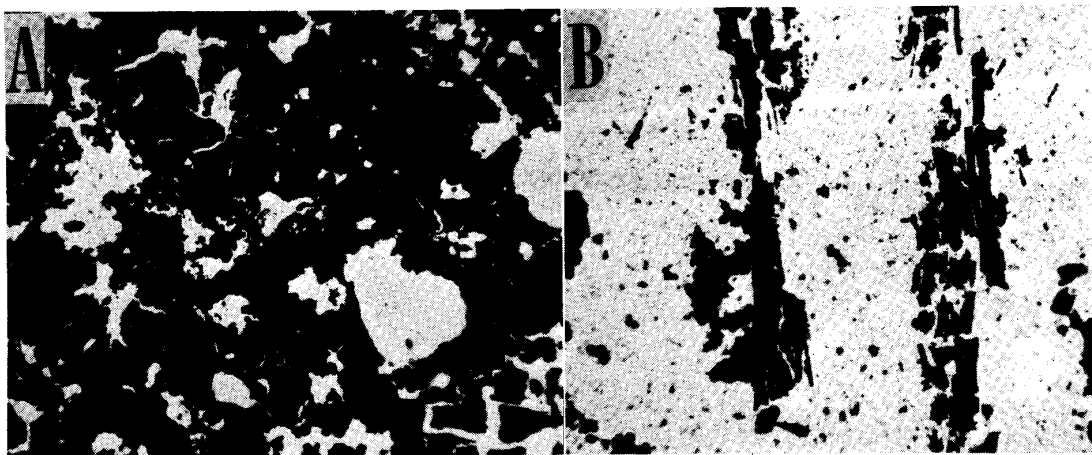


写真2 有倉沢産酸化マンガン鉱の透過顕微鏡写真 ×60

す. 乾燥後は極めて軽く, コークス状の空隙に富む塊となり, 煤様黒色無光沢の部分と黒色金属光沢を示すものとの混合となるが, いずれも手に持つただけで粉化するほど軟かい. 本鉱には極

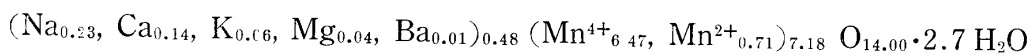
くまれに植物の茎や根を交代したものもある。

B) 顕微鏡観察 透過顕微鏡下では黒色不透明で微細な角礫状粒子の集合からなり(写真2-A), ときには極く少量の植物質物質の形を残存すると思われるものもある(写真2-B). このような事実は酸化マンガン鉱の大部分が, 前述した褐鉄鉱の成因と異なつた成因によつて生じたものと推定される。

C) X線廻折線 本鉱のX線廻折線は第2表に掲げたように, 数本の拡散した廻折線が認められるにすぎない。天然産二酸化マンガン鉱に限らず人工二酸化マンガンでも, バーネス鉱( $\alpha$ - $MnO_2$ )と横須賀石( $\gamma$ - $MnO_2$ )のX線廻折線はパイロロース鉱・ラムスデル鉱・クリプトメレン鉱などに比して数が少なく, しかも拡散していることを特徴にしている。第2表にバーネス鉱<sup>11)</sup>と横須賀石<sup>12)</sup>のX線廻折線を併記した。本表によると本鉱はバーネス鉱に一致し, 他にやや明瞭な4.1Åの廻折線が認められる。横須賀石のX線廻折線は第2表のごとくであるが, 4Å附近の廻折線の有無をもつて本鉱同定の目安にするのが通例であるので, この試料にはバーネス鉱に横須賀石の混入が予想される。

D) 化学組成 化学分析結果を第3表に示した。これより明らかのように, 本鉱は多量の吸着水を含むが, 不純物によると考えられる $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ などは少量であつて, 相当に純粋なものといえる。いま不純物に由来すると思

われる成分を除き,  $O = 14.00$  として Jones および Milne<sup>11)</sup> の与えた化学式に従つて計算すると,



が得られる。この結果は Jones および Milne の式  $(Na_{0.7}, Ca_{0.3}) Mn_7O_{14} \cdot 2.8 H_2O$  と必ずし

第2表 有倉沢産酸化マンガン鉱のX線廻折線

有 倉 沢*		バーネス鉱 <sup>11)</sup>		$\gamma$ - $MnO_2$ <sup>12)</sup>	
$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$
7.2	m	7.29	s		
4.1	m	3.60	w	4.02	s
				2.53	vwv
2.4	w	2.44	m	2.41	m
				2.10	ms
				1.62	vs
1.41	w	1.412	m	1.38	w
				1.25	vwv

\* 廻折線は全部拡散

第3表 有倉沢産酸化マンガン鉱の化学組成

成 分	重 量 率	分 子 比	原 子 比
$MnO_2$	51.56	593.1	$Mn^{4+}$ 6.47
$MnO$	4.63	65.3	$Mn^{2+}$ 0.71
$CaO$	0.03	0.4	Mg 0.04
$NiO$	tr.	—	Ba 0.01
$MgO$	0.16	4.0	Ca 0.14
$BaO$	0.08	0.5	K 0.06
$CaO$	0.70	12.5	Na 0.23
$K_2O$	0.25	2.7	O 14.00
$Na_2O$	0.65	10.5	
$H_2O(+)$	4.50	249.7	$H_2O$ 2.72
$H_2O(-)$	31.83	1766.4	
$Al_2O_3$	3.70	36.3	
$Fe_2O_3$	0.56	3.5	
$V_2O_5$	0.08	0.4	
$P_2O_5$	0.01	0.1	
$TiO_2$	0.01	0.1	
$SiO_2$	1.04	17.3	
合 計	99.79		

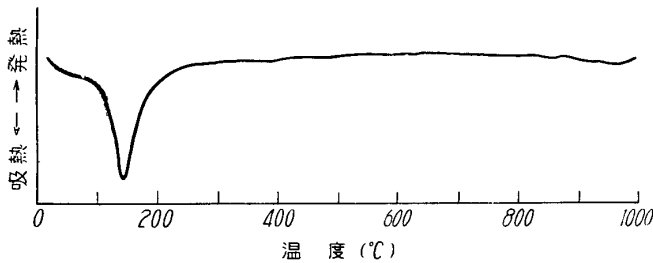
11) Jones, L. H. P. and A. A. Milne: Mineral. Mag. 31 (1956), 283.

12) Cole, W. F., A. D. Wadsley and A. Walkley: Trans. Electrochem. Soc. 92 (1947), 133.

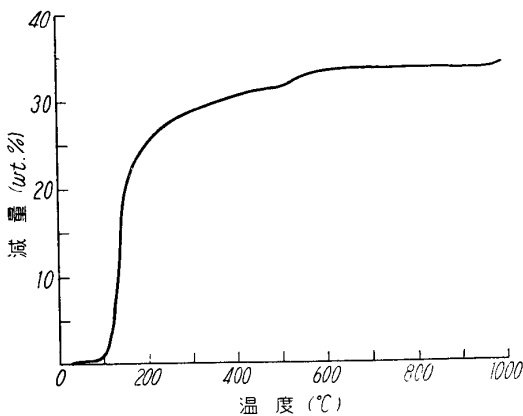
も良好な一致を示さない。

また, 最近 Frondel, Marvin および Ito<sup>13)</sup> は米国 Massachusetts 州産のバーネス鉱を研究し, 一般式として  $(Ca, Mg, Na, K)(Mn^{4+}, Mn^{2+})(O \cdot OH)_2$  を提示している. 分析結果をこの式に従って計算すると, 上記 Jones らの式以上の著るしい不一致を示した. ここで比較のために, Frondel らの分析結果を Jones らの式に従って計算すると  $(Na, Ca, K, Mg)_{0.26}(Mn^{4+}, Mn^{2+})_{7.77}O_{14.00} \cdot n H_2O$ <sup>14)</sup> となり, これも良好な一致を示さない. このような事実はバーネス鉱の化学式がなお, 推測の域を出ず, 今後本鉱の結晶構造と関連させて, さらに詳細な検討を行なう必要のあることを示している.

なお, 第3表より本鉱の Mn:O の原子比を求めると 1.90 となり, 人工  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> の Mn:O 比 1.74~1.96<sup>15), 16)</sup> の範囲内に入る. また Mn<sup>4+</sup>:Mn<sup>2+</sup> は 9.08:1 であつて Jones らの値 (Mn<sup>4+</sup>:Mn<sup>2+</sup> = 9.51:1) に近い. 一方 Frondel らのデータでは Mn:O の比 1.78, Mn<sup>4+</sup>:Mn<sup>2+</sup> = 3.38:1 であり, 本鉱および Jones らの値との間にかなりのひらきがみられる.



第5図 有倉沢産酸化マンガン鉱の示差熱分析曲線



第6図 有倉沢産酸化マンガン鉱の加熱減量曲線

F) 示差熱分析曲線 本鉱の示差熱分析曲線(第5図)には 300°C 附近までの顕著な吸熱反応と 970°C 附近の微小な吸熱反応の2ピークが認められ, この曲線の性質は既報のバーネス鉱<sup>17)</sup>にはほぼ一致する. X線的に混在が予想された横須賀石は示差熱分析曲線からその特徴<sup>18)</sup>を把握し難い. 970°C の吸熱ピークはクリプトメレーン鉱に起因すると思われたが, X線的にクリプトメレーン鉱の混在を支持する根拠がない.

F) 加熱減量曲線 本鉱の加熱減量曲線は第6図のごとくである. すなわち本鉱も褐鉄鉱と同様に 300°C まで急激な減量を示し, その後ほぼ同一の比率で減量を継続して 600°C でほとんど恒量に達する. 示差熱分析曲線の 970°C の吸熱ピークは本曲線で 0.5% の減量である. 本曲線は針谷宥<sup>19), 20)</sup>による北海道轟鉱山産バーネス鉱の傾向に類似している.

G) 加熱変化 加熱するとX線廻折線は温度の上昇に伴つて次第に不明瞭になり, 500°C で非晶質, 600°C に至つてビクスビ鉱となり,

1,000°C で少量のハウスマン鉱を生成する(第4表). 一般にバーネス鉱<sup>17)</sup>は 600~800°C で直

13) Frondel, C., U. B. Marvin and J. Ito: Amer. Mineral. **45** (1960), 871.

14) Frondel らのデータでは H<sub>2</sub>O (+) と H<sub>2</sub>O (-) の区別をせずに単に H<sub>2</sub>O = 10.83 としてある. したがって便宜上 n H<sub>2</sub>O と書いた.

15) Feitknecht, W. and W. Marti: Helv. Chem. Acta. **28** (1945), 129.

16) Buser, W., P. Graf and W. Feitknecht: Helv. Chem. Acta. **37** (1954), 2322.

17) 岡田広吉: 岩鉱, **46** (1961), 48.

18) 岡田広吉: 岩鉱, **43** (1959), 229.

19) 針谷 宥: 岩鉱, **45** (1961), 219.

20) Hariya, Y: J. Facul. Sci. Hokkaido Univ., Ser. IV, **10** (1961), 641.



接ハウスマン鉱に移行し、 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ <sup>21),22)</sup> は  $400^\circ\text{C}$  で  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  か  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  に変化し、 $1,000^\circ\text{C}$  で  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  に変化する。本鉱は非晶質状態を径てビクスビ鉱となり、 $1,000^\circ\text{C}$  でもビクスビ鉱よりハウスマン鉱への移行は不完全で両者が混在していた。この加熱変化はバーネス鉱よりもむしろ人工  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  に近い性質である。

## 6. 実験結果の考察

A) 褐鉄鉱について 褐鉄鉱の化学分析の結果によると、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}(+)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(-)$  3者の合計が93%を越え、この種の褐鉄鉱としては比較的純物に乏しい。不純物は  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が大部分を占め、これらは恐らく粘土鉱物を構成していると思われる。既述のように、この場合の  $\text{H}_2\text{O}(-)$  は  $110^\circ\text{C}$  に加熱したときの減量であり、 $\text{H}_2\text{O}(+)$  は Shapiro および Brannock 法によつた。いま  $\text{H}_2\text{O}(+)$

をすべて結晶水と仮定すると化学式は  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.97 \text{H}_2\text{O}$  となるが、この試料はX線廻折によると非晶質であるので、 $\text{H}_2\text{O}(+)$  の存在状態が問題となる。この試料の脱水曲線をみると  $300^\circ\text{C}$  までの間に  $\text{H}_2\text{O}(-)$  の全部と  $\text{H}_2\text{O}(+)$  の約半量が連続的にしかも急激に失なわれ、 $700^\circ\text{C}$  前後では  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に結合していると思われるすべての水が逸出して赤鉄鉱に変化する。したがつて  $300^\circ\text{C}$  前後までに失なわれる  $\text{H}_2\text{O}(+)$  はおそらく吸蔵水であろう。しかしこれ以上、とくに  $600\sim 700^\circ\text{C}$  において脱水した  $\text{H}_2\text{O}(+)$  は結晶水としないと解釈が困難であろう。それ故、この褐鉄鉱はX線廻折を起さない程度の微細な結晶の集合と見なさざるを得ないが、この点さらにくわしい検討を要しよう。

B) 酸化マンガン鉱について 本鉱の産状ならびに顕微鏡観察結果から、一部に植物質物質を交代したと思われるものもあるが、大部分は鉱泉から化学的に沈澱した組織を示し、褐鉄鉱の生成作用と相当の差異があつたことが考えられる。X線廻折線はバーネス鉱に一致し、少量の横須賀石の混入が予測されたが、後者は示差熱分析と加熱減量曲線からは確認されない。また加熱変化はバーネス鉱とはやや異なり、むしろ  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  に類似しており、バーネス鉱からビクスビ鉱への移行過程は非晶質状態から重量変化を伴なわないで進行する特殊性がある。

本鉱の化学分析の結果では著量の水を有するが、他の不純物は比較的少なく、これまで発見された最も純粋なバーネス鉱の1種であろう。しかし、従来提出されている化学式とは必ずしも良好な一致をみない。したがつて、さらに資料を豊富にし、結晶構造の解明と関連させた新しい化学式の提示が望まれる。

第4表 有倉沢産酸化マンガン鉱の加熱変化

加熱温度 ( $^\circ\text{C}$ )	加熱生成物
室温	バーネス鉱 + 横須賀石 (?)
100	廻折線が不明瞭になる
200	2.4 Å の廻折線のみ
300	〃
400	〃
500	非晶質
600	ビクスビ鉱
700	〃
800	〃
900	〃
1,000	ビクスビ鉱 + ハウスマン鉱

21) McMurdie, H. F. and E. Golovato: J. Res. Nat. Bur. Stand. 41 (1944), 589.

22) 蜷木俊二, 三宅義三: 電化, 22 (1954), 574.

## 7. 総括

(1) 有倉沢附近の褐鉄鉱・マンガン鉱床は第三紀中～下部中新世に属する流紋岩上に直上して層状をなし, マンガン鉱の上部を褐鉄鉱が覆っており, とともに現世の鉱泉より沈澱したものである.

(2) マンガン鉱および褐鉄鉱は同一泉源から沈澱したと思われるが, 明瞭な境で接するので生成時期に前後があつたものと推定される.

(3) 鉱石の組織および構造からみて, マンガン鉱は主として化学的に, 褐鉄鉱は生物化学的に沈澱, 堆積したものであろう.

(4) 褐鉄鉱はX線的に非晶質であるが, 脱水現象からみて極く微粒子の結晶質含水酸化第2鉄の集合と考えられる.

(5) 酸化マンガン鉱はバーネス鉱に属するが, 加熱変化はむしろ人工  $\delta\text{-MnO}_2$  に類似する. この試料は可成り純粋であるが, 化学式は従来提出されているものとは必ずしも良好な一致を示さず, バーネス鉱の化学式の再検討が望まれる.

本研究には選鉱製錬研究所鹿野新平学士, 北村強技官の協力を得た. 明記して両氏に謝意を表す.