

# 東北地方産ケイ酸マンガン鉱の鉱物学的研究 (第17報)

## 岩手県大谷山鉱山産南部石について

南部 松夫\* 谷田 勝俊\* 北村 強\* 熊谷 進\*\*

Mineralogical Study of the Manganese Silicate Ores in Northeastern Japan. (XVII)  
Nambulite from Ohtaniyama Mine, Iwate Prefecture. By Matsuo NAMBU, Katsutoshi  
TANIDA, Tsuyoshi KITAMURA and Susumu KUMAGAI.

Nambulite occurs as banded aggregates of small prismatic crystals up to  $0.50 \times 0.25$  mm in size, in braunite ore body at No. 3 Kôryû drift of Osono bedded manganese ore deposit of Ohtaniyama mine, in the low grade metamorphosed chert of Permian age.

The color is brownish red, specific gravity 3.47 (meas.) and Mohs hardness 6.5. In the thin section, minerals is non-pleochroic, indices of refraction are  $\alpha$  1.705,  $\beta$  1.709  $\gamma$  1.731,  $\gamma-\alpha$  0.026, and optic axial angle is  $2V\gamma=30^\circ$ . On the basis of 15 (O, OH), the chemical analysis yields the formula  $(\text{Li}_{0.53} \text{Na}_{0.45} \text{K}_{0.02})_{1.00} (\text{Mn}_{3.57} \text{Ca}_{0.24} \text{Mg}_{0.07} \text{Li}_{0.05} \text{Fe}_{0.04}^{3+} \text{Al}_{0.01})_{3.98} \text{Si}_{5.04} \text{O}_{14.09} (\text{OH})_{0.91}$ , which corresponds closely to theoretical formula  $(\text{Li, Na}) \text{Mn}_4 \text{Si}_5 \text{O}_{14} (\text{OH})$ .

The high temperature X-ray study and differential thermal analysis indicate that the mineral breaks down to a mixture of braunite+silica O+tridymite at about  $800^\circ\text{C}$  and they change to rhodonite at about  $1,080^\circ\text{C}$ , in air.

(Received June 23, 1975)

### 1. 緒 言

南部石は北部北上山地の岩手県九戸郡大野村源田にある舟子沢鉱山より、ブラウン鉱質鉱石を切る巾約 5 cm の脈として、Yoshii・Aoki・Maeda<sup>1,2)</sup>により 1972 年に発見され、報告された新鉱物であって、Li と Na を含む含水マンガンケイ酸塩であり、筆者らの一人南部の名をとって命名された鉱物である。今回、中部北上山地の大谷山鉱山より産する鉱石を検討したところ、南部石およびその類縁鉱物の産出を確認した。これは南部石の第 2 の産出であり、その後、阿武隈山地の御在所鉱山からの産出も明らかにされた<sup>3)</sup>。

南部石は Mn 32% 前後を含み、鉱石鉱物として重要であるばかりでなく、産状が特異であるため、鉱床の成因の面からも重要と思われるので、鉱物学的性質を記述し、とくに熱的挙動について考察する。

### 2. 産 状

大谷山鉱山は岩手県下閉伊郡山田町豊間根にあり、山田線豊間根駅の西南直距 9 km 付近に位置する (第 1 図)。鉱床付近の地質は下部ペルム系に属する堆積岩と、これを小規模に貫ぬくひん岩から成る。堆積岩は上部のチャート層と下部の粘板岩・チャート・砂岩互層よりなり、上部チャート層の基底よりやや上位に夾在する石灰岩は、マンガン鉱床がこの石灰岩にごく近い上位の層準に胚胎するので、鉱床探査上の鍵層として重要な意義をもっている。地層の一般先向は N 10~35°W,

選鉱製錬研究所報告 第 685 号 内容の一部は日本鉱物学会昭和 50 年度年会で発表。

\* 東北大学選鉱製錬研究所

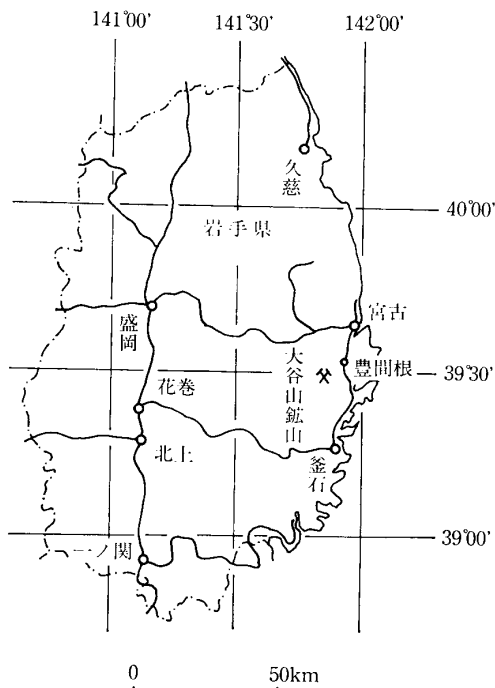
\*\* 岩手県工業課

1) M. Yoshii, Y. Aoki, & K. Maeda: Mineral. J., 7 (1972), 29.

2) 吉井守正, 青木義和, 前田憲二郎: 地調月報, 24 (1973), 223.

3) 松原 聰, 加藤 昭, 長島弘三: 日本鉱物学会 1975 年年会講演要旨集, 10.

傾斜はWまたはEに20~50°である。しかし、褶曲と断層に富み、とくにうねり構造の発達が顕著である。



第1図 位置図

鉱床は豊間根川の上流オソノヒラ沢とネコイ沢の間山地およびネコイ沢の北岸一帯に分布し、前者はオソノ鉱床、後者はネコイ鉱床と呼ばれ、共に上部チャート層中に、これに夾在する石灰岩の10~20 m 上位の一定層準に胚胎する層状マンガン鉱床である。鍾巾は0.5~2 m の間で膨縮しているが、層間褶曲によって折畳み構造を示すと、みかけ上10 m 近くに達する。現在稼行の対象となっているのはオソノ鉱床であり、南部石は第3甲竜坑より産出した。

鉱石はバラ輝石を主とするものとブラウン鉱を主とするものとに大別され、後者は一般に灰色チャートと巾数 cm の互層をなす縞状鉱を形成している。鉱石鉱物はバラ輝石、ブラウン鉱のほか、テフロかんらん石、パイロックスマンガン石、マンガンざくろ石などが認められる。このほか、パイロルス鉱とエンスト鉱を主とする二酸化マンガン鉱、ヤコブス鉱・ハウスマン鉱・ガラクス石などから成る酸化マンガン鉱、菱マンガン鉱を主とする炭酸マンガン鉱も産出する。南部石は前記縞状鉱のブラウン鉱を主とする部分に夾在し

ている。

鉱床近傍にみられる下部層の粘板岩は、一部に黒雲母の生成がみられるにすぎず、鉱床周辺の変成度はかなり低いものと考えられる。

### 3. 物理的性質

南部石は縞状鉱のブラウン鉱を主とする部分に夾在し、色は褐色味をおびた赤色であって、ガラス状光沢を示す(写真1)。モース硬度は6.5、バーマン比重計による比重は3.47である。鏡下で透明であり多色性を示さず、微小結晶の集合をなすが、これを切る石英細脈に接する部分ではやゝ大型となり、最大0.50×0.25 mm に達する(写真2)。分散法により測定した屈折率は

$\alpha$  1.705,  $\beta$  1.709,  $\gamma$  1.731,  $\gamma - \alpha$  0.026, ユニバーサルステージによる光軸角は  $2V_{\gamma}$  30°, 消光角  $c \wedge X' 18^{\circ}$  であって、第1表に示したように舟子沢産南部石<sup>1,2)</sup>と良い一致を示した。

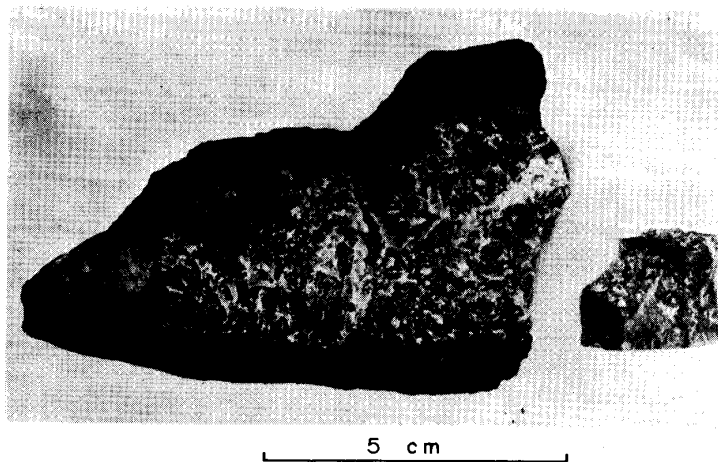


写真1 大谷山鉱山産南部石 (黒色部はブラウン鉱)

### 4. 化学組成

試料は石英の混入がみられたため、100~200 メッシュに破碎後、アイソダイナミックセパレーターで反覆精選し、さらにクレルシー重液を用いて重液分離を行なった。しかし、精選試料にはなおとりきれなかった石

英がわずかながら混入していた。

化学分析はケイ酸塩分析法によったが、MnO はシュウ酸法 (Low-Scott 法)、Na<sub>2</sub>O と K<sub>2</sub>O は炎光々度法、Li<sub>2</sub>O は Howling・Landolt<sup>4)</sup> の提案している炎光々度法によった。

分析結果を第2表に示す。これより、本鉱山産試料は舟子沢鉱山産のもの<sup>1,2)</sup> に比して、MgO に乏しく、CaO に富む特徴を有することがわかる。いま、O+

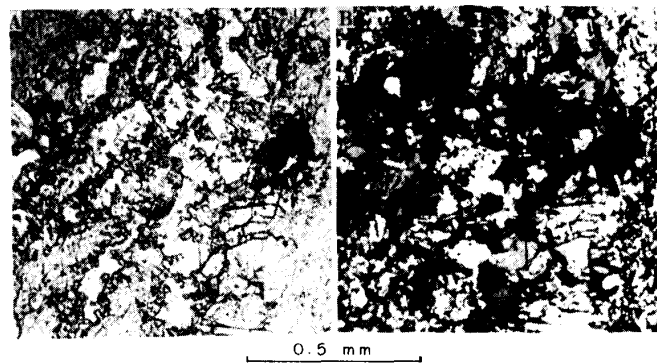


写真2 大谷山鉱山産南部石の顕微鏡写真  
A 平行ニコル B 交叉ニコル

第1表 南部石の物理的性質

物理的性質	舟子沢鉱山 <sup>1,2)</sup>	大谷山 鉱山	
比重 (G)	3.51	3.47	
硬度 (H)	6.5	6.5	
晶癖	柱状	柱状	
色	赤褐色	帯褐赤色	
多色性	認めず	認めず	
屈折率	$\alpha$	1.707	1.705
	$\beta$	1.710	1.709
	$\gamma$	1.730	1.731
	$\gamma-\alpha$	0.023	0.026
光軸角 (2V $\gamma$ )	30°	ca.30°	
消光角 (c $\wedge$ X')	19°	18°	

第2表 南部石の化学組成

成分	舟子沢鉱山 <sup>1,2)</sup>		大谷山 鉱山			
	重量%	再計算重量%	重量%	陽イオン比	原子	O+OH=15
SiO <sub>2</sub>	49.23	50.12	50.02	.8324	Si	5.04 } 5.04
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.01	tr.	.0014	Al	0.01 } 3.98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37	0.38	0.07	.0066	Fe <sup>3+</sup>	0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.41	0.53	.5898	Mn	3.57
MnO	40.67	41.10	41.84	.0107	Mg	0.07
MgO	1.32	1.34	0.43	.0392	Ca	0.24
CaO	0.81	0.82	2.20	.0742	Li	{ 0.05
Na <sub>2</sub> O	2.49	2.53	2.30	.0038	Na	{ 0.53
K <sub>2</sub> O	0.04	0.04	0.18	.0952	K	{ 0.45 } 1.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.02	n. d.	.1388	OH	{ 0.02
Li <sub>2</sub> O	1.55	1.58	1.42	.1388	O	{ 0.91 } 15.00
H <sub>2</sub> O+	1.63	1.66	1.35			{ 14.09
H <sub>2</sub> O-	0.26		0.01			
CO <sub>2</sub>	0.19		n. d.			
Cl	0.0		n. d.			
SO <sub>3</sub>	0.0		n. d.			
合計	98.99	100.01	100.35			

4) H.L. Howling, & P.E. Landolt: Anal. Chem., 31 (1959), 1818.

OH=15として化学式を計算すると,  $(\text{Li}_{0.53} \text{Na}_{0.45} \text{K}_{0.02})_{1.00} (\text{Mn}_{3.57} \text{Ca}_{0.24} \text{Mg}_{0.07} \text{Li}_{0.05} \text{Fe}^{3+}_{0.04} \text{Al}_{0.01})_{3.98} \text{Si}_{5.04} \text{O}_{14.09} (\text{OH})_{0.91}$  となり, 理論式  $(\text{Li, Na}) \text{Mn}_4 \text{Si}_5 \text{O}_{14} (\text{OH})^5$  に良く一致する. なお, Si がやゝ過剰となった原因は不純物として混入している石英にあると思われる.

## 5. X線粉末回折

精選試料のX線粉末回折はデフラクトメーターにより, 次の条件で実施した. 管球: Fe, フィルター: Mn, 電圧: 25 kV, 電流: 10 mA, 計数率: 1,000 count/sec, 時定数: 1 sec, 走査速度:  $1^\circ/\text{min}$ , チャート速度: 1 cm/min, スリット:  $1^\circ, 1^\circ, 0.3 \text{ mm}$ .

回折線は舟子沢鉍山産南部石<sup>1,2)</sup>と共に第3表に示した. これより, 両回折線はきわめて良い一致を示す. なお, 舟子沢鉍山産試料の 3.56 および 3.54 Å の2本の回折線が本鉍山産試料では 3.55 Å, また 2.97 および 2.96 Å の2本の回折線が 2.97 Å と共に分離が悪いのは, 実験条件の違いによるものである.

舟子沢鉍山産南部石の格子定数は, Yoshii<sup>1,2)</sup>らにより三斜晶系,  $P_1$  あるいは  $P_1$ ,  $a$  7.621 Å,  $b$  11.761 Å,  $c$  6.731 Å,  $\alpha$   $92^\circ 46'$ ,  $\beta$   $95^\circ 05'$ ,  $\gamma$   $106^\circ 52'$ ,  $V$  573.4 Å<sup>3</sup> と与えられ, 各回折線の指数配当が行なわれている. 他方, 本試料については第3表にみられるように,  $Q$  の測定値は一, 二の回折線を除き Yoshii らの格子定数より算出した  $Q$  の計算値と良く一致しているのので, この両試料の間には, 格子定数にとくに大きな差はないものと推定される.

## 6. 熱的性質

示差熱分析および加熱重量変化曲線は理学電機製高温示差熱天秤装置により同時記録させた(第2図). 実験条件は空気雰囲気, 昇温率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 室温~ $1,150^\circ\text{C}$  の温度範囲である.

示差熱分析曲線は  $770$  および  $787^\circ\text{C}$  に発熱,  $1,080$  および  $1,135^\circ\text{C}$  に吸熱反応を示す. また, 加熱重量変化曲線は  $750^\circ\text{C}$  まで変化を示さないが,  $770$  および  $787^\circ\text{C}$  に先端を有する発熱ピークに対応して,  $750^\circ\text{C}$  より急激な重量増を示しはじめ, ほゞ  $900\sim 1,000^\circ\text{C}$  の間で最大に達する. しかし,  $1,000^\circ\text{C}$  をこえると一転して減量に転じ,  $1,080^\circ\text{C}$  に先端を有する吸熱反応後の  $1,100^\circ\text{C}$  で加熱重量変化曲線に屈曲がみられ, さらに  $1,135^\circ\text{C}$  の吸熱反応を経過した  $1,150^\circ\text{C}$  で重量は旧に復する.  $1,150^\circ\text{C}$  以上では示差熱天秤装置のサンプルホルダーより試料のはげしい飛散が生じた.

このような示差熱分析および加熱重量変化曲線にみられる変化が何によるかを明らかにするため, 同じ条件で  $550, 700, 810, 970, 1,000$  および  $1,150^\circ\text{C}$  に加熱した試料を室温に急冷し, X線粉末回折試験を行なった. その結果は第4表に示した.

$500^\circ\text{C}$  および  $700^\circ\text{C}$  加熱試料:  $720^\circ\text{C}$  からはじまる顕著な発熱反応までの加熱試料は,  $2\theta$   $39^\circ$  (FeK $\alpha$ ) ( $d=2.9 \text{ \AA}$ ) までの低角度部で, 回折線の位置が高角度側にシフトする傾向が強く出ている. とくに, 未加熱試料の  $3.34 \text{ \AA}$  の回折線は石英の最強線と重なっているが, 加熱により  $3.30 \text{ \AA}$  および  $3.29 \text{ \AA}$  に移行し, そのため  $3.35 \text{ \AA}$  に石英の回折線が分離している. また, 回折線が近接している場合には合併して1本となり, あるいは回折線の消滅も認められる. 一方, 新に出現した  $2.75\sim 2.76 \text{ \AA}$ ,  $2.62\sim 2.63 \text{ \AA}$ ,  $2.46 \text{ \AA}$  および  $2.151\sim 2.160 \text{ \AA}$  の4本の回折線は一応バラ輝石の回折線に対応させうるが, 回折強度の面から疑問の余地がある. しかし, 少なくとも  $700^\circ\text{C}$  までは南部石の基本構造は保持されているとみなされるが, 著るしく不安定な状態にあると考えら

5) 南部石の化学式は Yoshii ら<sup>1,2)</sup>により  $\text{LiNaMn}_8\text{Si}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$  と書かれたが, その後, 成田<sup>6)</sup>が詳細な構造解析を行ない,  $(\text{LiNa}) \text{Mn}_4 \text{Si}_5 \text{O}_{14} (\text{OH})$  であることを明らかにした. したがって, 本文ではこれに従うことにした.

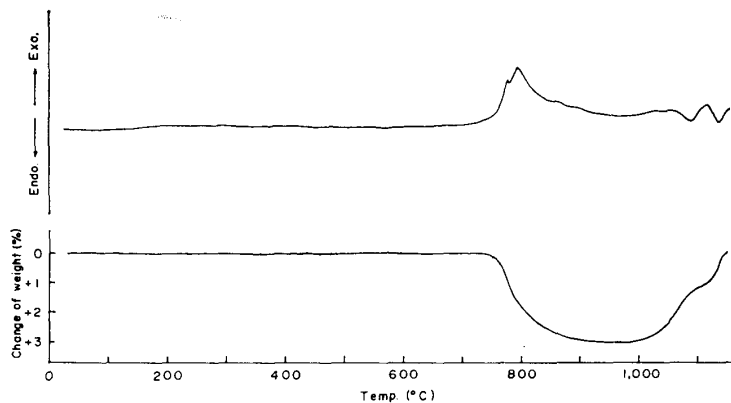
6) 成田 元:  $\text{MnSiO}_3$  多形の結晶化学, (1974), 大阪大学大学院理学研究科博士論文(手記).

第3表 南部石のX線粉末回折線

hkl	舟子沢鉱山 <sup>1,2)</sup>		大谷山 鉍山				
	d (Å)	I	d (Å)	I	Q <sub>obs</sub> × 10 <sup>4</sup>	Q <sub>calc</sub> × 10 <sup>4 1,2)</sup>	Q <sub>calc-obs</sub> × 10 <sup>4</sup>
110	7.11	25	7.11	40	198	197	- 1
001	6.70	25	6.72	54	221	224	+ 3
020	5.62	10				318	
101	5.21	15	5.21	11	368	370	+ 2
111	4.75	15	4.75	13	443	444	+ 1
Qz			4.26	17			
021						583	0
121	} 4.13	10	4.14	10	583	583	0
121						589	+ 6
120	3.92	10	3.90	10	658	653	- 5
220	3.56	20	} 3.55	40	791	788	- 3
121	3.54	35				791	0
131						893	- 2
002	} 3.34	40	3.34	100	895	895	0
201						896	+ 1
012	3.27	10	3.28	11	932	933	+ 1
102	} 3.17	65	3.17	43	996	997	+ 1
031						1001	+ 5
012	3.14	45	3.14	26	1014	1016	+ 2
112	3.09	55	3.09	31	1048	1045	- 3
221	3.07	60	3.07	43	1059	1059	0
201	3.05	10				1073	
112	3.01	30	3.01	26	1106	1107	+ 1
022	2.97	80	} 2.97	80	1137	1130	- 7
112	2.96	100				1139	+ 2
140	} 2.92	70	2.92	54	1175	1170	- 5
102						1174	- 1
122	2.81	10				1265	
112	} 2.71	35	2.71	36	1366	1368	+ 2
220						1369	+ 3
221	2.62	40	2.62	31	1459	1463	+ 4
222	} 2.51	15	2.50	14	1596	1588	- 8
320						1593	- 3
132	2.46	30	2.49	20	1614	1618	+ 4
122	2.41	10	2.41	14	1722	1720	- 2
330	2.38	5				1772	
222	2.37	10				1777	
151						1977	- 9
231	} 2.246	15	2.244	13	1986	1985	- 1
050						1985	- 1
232	} 2.241	20	2.236	17	2000	1987	-13
142						1988	-12
013	2.221	30	2.220	20	2029	2032	+ 3
331	} 2.198	45	2.197	27	2072	2067	- 5
301						2068	- 4
I03						2072	0
051	} 2.177	10				2106	
340			2110				

第3表 続き

<i>h k l</i>	舟子沢鉍山 <sup>1,2)</sup>		大 谷 山 鉍 山				
	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	$Q_{obs} \times 10^4$	$Q_{calc} \times 10^4$ <sup>1,2)</sup>	$Q_{calc} - obs \times 10^4$
132	2.116	10	2.117	10	2231	2231	0
042	2.071	10	2.070	9	2334	2332	- 2
242						2333	- 1
14 $\bar{2}$						2332	+ 1
12 $\bar{3}$	1.041	10	2.045	10	2391	2410	+19
2 $\bar{1}$ 3						2505	- 5
23 $\bar{2}$	1.996	15	1.996	11	2510	2505	- 5
203						2509	- 1
2 $\bar{6}$ 1						2935	
043	1.814	5	1.815	10	3036	3036	0
203						3041	+ 5
400						3043	+ 7
4 $\bar{4}$ 1						3468	0
250	1.698	25	1.698	17	3468	3473	+ 5
233						2473	+ 5
361						3477	-10
243	1.695	25	1.694	14	3487	3481	- 6
160						3485	- 2
352	1.675	20	1.675	26	3564	3560	- 4
313						3562	- 2
004						3581	- 4
402	1.670	35	1.670	23	3585	3583	- 2
33 $\bar{2}$						3585	0



第2図 大谷山鉍山産南部石の示差熱分析および加熱重量変化曲線

れる。

810°C, 970°C および 1,000°C 加熱試料: 770 および 787°C に尖端を有する顕著な発熱反応に対応して, 750°C より急激な増量が始まり, 810°C で約 2%, 970 および 1,000°C で約 3% の重量増をみる。この加熱3試料では南部石構造は完全に崩かいし, 新たにブラウン鉍, トリジマイトおよびシリカ<sup>7)</sup>に近似の不純ケイ酸の3相から成る。したがって加熱重

量変化曲線にみられる重量増は南部石のブラウン鉍への酸化による吸酸素によるものとみなされ, この酸化反応は亦, 示差熱分析曲線に顕著な発熱ピークとして表現されている。

1, 150°C 加熱試料: 加熱重量変化曲線は 1,000°C より減量に転じ, 1,080°C の吸熱ピーク後の 1,100°C で約 2%, 1,135°C の吸熱反応後の 1,150°C で約 1% 減量し, 重量は旧に復する。最終加熱試料は 6.53 Å と 4.18 Å の2本の弱い不明回折線を除けば, 他はすべてバラ輝石に一致する。すなわち, 1,000°C 以上でみられる重量減はブラウン鉍からバラ輝石への脱酸素に起因する。

7) R. Roy: Z. Krist., **111** (1959), 185.

第4表 大谷山鉄山産南部石加熱試料のX線粉末回折線

室温		550°C		700°C		810°C		970°C		1,000°C		1,150°C		鉄物*
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	
7.11	14	7.03	6	7.00	4							7.16	4	R
6.72	19	6.63	8	6.59	7							6.72	4	NR
												6.53	3	N
5.21	3	5.13	3									4.77	5	R
4.75	4	4.70	4	4.69	4									N
						4.28	12	4.28	12	4.28	8			
4.26	6	4.26	6	4.26	4									T S
														Q
4.14	3											4.18	4	
						4.09	5	4.09	10	4.09	21	4.14	3	NR
3.90	3	3.75	3	3.74	3							4.09	4	R T
3.56	14	3.50	6	3.48	6							3.80	4	NR
						3.50	5	3.50	5	3.51	5	3.56	12	NR
						3.36	52	3.36	50	3.36	34			B
3.34	35	3.35	18	3.35	11							3.35	8	NR
		3.30	7	3.29	5									N
3.28	4											3.28	2	NR
												3.27	4	R
3.17	15													N
3.14	9	3.11	15	3.10	13							3.14	10	NR
3.09	11											3.09	9	NR
3.07	15	3.03	13											N
3.01	10			3.02	12									N
2.97	28	2.97	10	2.97	12							2.97	16	NR
		2.92	16	2.97	12							2.94	15	R
2.92	19			2.91	14									N
		2.75	11									2.82	3	R
												2.79	3	R
												2.76	13	R
		2.71	3	2.76	13	2.72	54	2.72	65	2.72	68	2.72	4	RB
2.71	13				3									N
		2.63	3	2.70								2.66	4	R
		2.57	6		3							2.61	6	R
2.62	11			2.62	4									N
		2.50	3	2.56		2.52	3	2.52	3	2.51	3	2.51	6	RB
2.50	6	2.49	4											N
2.49	8	2.46	5											N
		2.42	4		4	2.47	4	2.47	4	2.46	5	2.45	3	R T S
2.41	5			2.46	4									N
				2.42		2.36	6	2.36	6	2.36	7	2.37	3	RB
						2.34	4	2.34	4	2.34	4			T
						2.287	5	2.287	5	2.287	3			S
2.244	5													N
2.236	6	2.237	5	2.233	3							2.230	6	NR
2.220	7											2.212	3	NR
2.197	10	2.192	4	2.189	6									N
		2.160	6	2.151	7	2.154	4	2.155	4	2.155	4	2.186	10	R
						2.144	7	2.143	8	2.144	8	2.158	3	R S
														B
												2.082	4	R

\* N: 南部石 R: バラ輝石 B: ブラウン鉄 T: トリジマイト Q: 石英 S: 不純石英 (シリカO)

## 7. 考 察

南部石の鉱物学的諸性質や結晶構造については、すでに詳細な議論がなされているので<sup>1),2),6)</sup>, 現在まで未知の状態にある熱的挙動について、さらに詳しい検討を行なう。

上述のように、南部石は空気雰囲気下において、10°C/min と云うかなり高い昇温率で加熱しても、750°C 以下で熱的に不安定となり、容易に構造が崩壊するが、これに対し類縁鉱物であるバラ輝石は、同一加熱条件では1,100°C まで何らの変化も示さず安定である<sup>8)</sup>。すなわち、南部石は770°C および780°C の発熱反応により分解し、ブラウン鉱およびSiO<sub>2</sub>相を形成し、同時に急激な重量増を示す。いま、Muan<sup>9)</sup>の空気雰囲気下における酸化マンガン—SiO<sub>2</sub>系相平衡研究によると、本試料の組成に相当するMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 46.4, SiO<sub>2</sub> 53.6wt.% では、1,048°C から867°C の温度範囲でブラウン鉱とSiO<sub>2</sub>相(トリジマイト)が安定相を形成する。ブラウン鉱はさらに低温(約400°C)まで安定に存在することが知られているが、この際共存するSiO<sub>2</sub>相は石英となる。したがって、本試料を810°C から1,000°C の間に加熱した試料にブラウン鉱とSiO<sub>2</sub>相が出現するのは妥当であり、ブラウン鉱の形成が重量増加の原因であることが予測される。

ブラウン鉱は純Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からSiO<sub>2</sub> 40%を固溶したもので広い組成範囲を有し<sup>9)</sup>、天然産試料においてもMn:Si比は一定でない<sup>10)</sup>。それ故、この鉱物の化学式はMn<sup>2+</sup>(Mn<sup>4+</sup>, Si)O<sub>3</sub><sup>9)</sup>, (Mn, Si)<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>10,11)</sup>, Mn<sub>7</sub>SiO<sub>12</sub><sup>11)</sup>, 3Mn<sup>2+</sup>Mn<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>·Mn<sup>2+</sup>SiO<sub>3</sub><sup>12,13)</sup>, Mn<sup>2+</sup>Mn<sup>4+</sup><sub>6</sub>[O<sub>8</sub>|SiO<sub>4</sub>]<sup>14)</sup>など多様な表現がなされている。さらに、Mnの原子価は2価、4価だけではなく、3価のものもあることが明らかにされている<sup>10)15,16)</sup>。したがって、南部石のブラウン鉱への移行に伴う重量増加を、正確にみつめることは困難である。しかし、計算の容易な3Mn<sup>2+</sup>Mn<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>·Mn<sup>2+</sup>SiO<sub>3</sub>をブラウン鉱の化学式の代表例とみなし、本試料の分析値から重量の変化を計算してみた。この結果、吸酸素による増量は4.1%となるが、含有されるH<sub>2</sub>Oの放出を差引くと2.7%の増量になる。加熱重量変化曲線で得られた重量増の最大値は3.0%であり、計算値との間に0.3%の差異を示すが、これは計算に使用した化学式と、加熱生成物の組成とが完全な一致をみないためであって、750°C以上で認められる重量増は南部石構造の崩壊と、これにひきつゞくブラウン鉱の生成による吸酸素に起因することを充分よく説明するものと思われる。なお、本試料はCaO 2.20%を含み、加熱生成物であるブラウン鉱はCaを固溶している可能性があり、さらに検討する必要がある。

さて、南部石のブラウン鉱への移行により約45%のSiO<sub>2</sub>が計算上遊離することになる。この場合、867°C以下では石英、それ以上ではトリジマイトがSiO<sub>2</sub>相として出現する筈である。第4表にみられるように、810, 970 および1,000°C 加熱試料では、三者共SiO<sub>2</sub>相としてトリジマイトと不純石英(シリカO)が晶出している。β-石英⇌トリジマイト転移温度以下の810°C 加熱試料におけるトリジマイトの出現は、南部石がOH基を含むことから、これが鉱化剤の役割をはたしたものと考えられる。

こゝで不純石英(シリカO)とした今一つのSiO<sub>2</sub>相はα-石英<sup>17)</sup>とRoy<sup>7)</sup>の報告したシリカOの中間の値をとる強い回折線を示すものであって、この三者を比較すると第5表のようになる。

8) 鉄に乏しい野田川鉱山産バラ輝石について行なった予備実験(著者らの未発表データ)。

9) A. Muan: Am. J. Sci., **247** (1959), 297.

10) 南部松夫, 石井康夫, 谷田勝俊: 選研彙, **20** (1964), 101.

11) C. Palache, H. Berman, & C. Frondel: *The System of Mineralogy*, 7th ed., **1**, (1944), 551, John Wiley & Sons.

12) K. S. Krishnan, & S. Banerjee: Z. Krist., **101** (1939), 507.

13) 吉村豊文: 日本のマンガン鉱床補遺, **1**, (1967), 178, 吉村教授記念事業会。

14) H. Strunz: *Mineralogische Tabellen*, 5 Auf., (1970), 377, Geest & Portig.

15) W. S. Fyfe: Anal. Chem., **23** (1951), 174.

16) 渡辺四郎: 金属誌, **24** (1960), 409.

17) ASTM 5-0490.



この不純石英は 810°C 加熱試料で最も量が多く、温度上昇に伴ないその量を減じる。シリカ O は Roy・Osborn<sup>18)</sup> により  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系相平衡研究の際に見出された  $\text{SiO}_2$  相であって、室温における格子定数が  $\alpha$ -石英よりも著るしく大きく、むしろ  $\beta$ -石英に近似の値をとる特徴を有す

第5表  $\alpha$ -石英およびシリカ O の X 線粉末回折線および格子定数

$hkl$	$\alpha$ -石英 <sup>17)</sup>		南部石 810°C 加熱物		シリカ O <sup>7)</sup>	
	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$
100	4.26	35	4.28	22	4.32	40
101	3.343	100	3.359	100	3.38	100
110	2.458	12	2.470	7	2.498	10
102	2.282	12	2.287	9	2.303	6
111	2.237	6				
200	2.128	9	2.154	7	2.165	18
201	1.980	6			2.013	12
112	1.817	17	1.826	11	1.842	60

格子定数						
$a_0$ (Å)	4.913		4.932		5.006	
$c_0$ (Å)	5.405		5.434		5.459	

る。すなわち、冷却に際し  $\beta \rightarrow \alpha$  転移が阻止され、室温においても高温型の結晶構造を保持する石英である。Roy<sup>7)</sup> はシリカ O と  $\beta$ -ユークリプタイト ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) の間に固溶系列が存在すること、シリカ O は室温では準安定相であり、600~800°C の温度範囲で比較的普通に出現するものであること、少なくとも 1,200°C まで短時間ではあるが存続しうることを明らかにした。また、シリカ O が  $\beta$ -石英構造を室温においても保持するのは、 $\text{Li}^+$  や  $\text{Al}^{3+}$  を固溶体として構造的に含むためであり、純粋な  $\text{SiO}_2$  系には含められないことが指摘されている。さらに、シリカ O の形成は Li を含む系に限られるわけではなく、かつ、粉末回折線も  $\text{Li}^+$  などのイオンの固溶の程度により巾広いシフトを示すことが知られている。第5表にみられるように、南部石を 810°C に加熱した際に出現する不純石英は、回折線の位置および格子定数が  $\alpha$ -石英とは明らかに異なっているし、Roy<sup>7)</sup> の報告したシリカ O に比し、回折線は高角度側にシフトし、格子定数も小さい値をとっている。しかし、シリカ O の回折線はかなり巾広いシフトを示すこと、標準物質として使用される  $\alpha$ -石英とは明らかに異なっていることから、不純石英はシリカ O の一員とみなすのが妥当である。

本鉱山産南部石は  $\text{Li}_2\text{O}$  1.42% を含み、 $\text{Li}^+$  と近似のイオン半径をもつものとして  $\text{MgO}$  0.43%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.53%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.07% を含んでいる。したがって、南部石の分解により遊離した  $\text{SiO}_2$  と、 $\text{Li}_2\text{O}$  その他の成分が反応し、不純石英すなわちシリカ O の形成をみたものと考えられる。なお、Roy・Osborn<sup>18)</sup> によると、このような不純石英は試料の温度が室温から 867°C に上昇する間に、ごく短時間 (普通 15~20 sec) でガラスから晶出すると云う。このことから、南部石は結晶構造の崩壊と同時に、一時非晶質の状態になった可能性が大である。

南部石は 1,000°C 以上で減量に転じ、1,150°C で重量は旧に復する。これはバラ輝石の生成による脱酸素による。Muan<sup>9)</sup> の空気雰囲気下における酸化マンガニ- $\text{SiO}_2$  系相平衡状態図によれば、本試料に相当する  $\text{MnO}_4$  46.4,  $\text{SiO}_2$  53.6 wt. % の組成では、1,048~1,272°C の温度範囲でバラ輝石とトリジマイトが安定相を形成する。しかし、本試料を 1,150°C に加熱すると、トリジマイトは完全に消失し、バラ輝石の回折線のみを示すようになる。いま、Muan の状態図から 1,048~1,272

18) R. Roy, &amp; E. F. Osborn: J. Am. Chem. Soc., 71 (1949), 2086.

°C の温度範囲でバラ輝石のみから成る領域をしらべてみると, 1,048°C では  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  56,  $\text{SiO}_2$  44 wt%, 1,150°C では  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  59,  $\text{SiO}_2$  41 wt% ~  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  55,  $\text{SiO}_2$  45 wt% とかなりせまい組成範囲であることがわかる. このように, 本試料の高温部での挙動は Muon の状態図では説明し得ない. この原因として,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  などの影響が考えられる. 天然産バラ輝石は化学式が  $\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}$  と書かれるように, Ca を種々の程度固溶しているのが普通である. 本試料も  $\text{CaO}$  2.20% を含むことから, 加熱により生成したバラ輝石は Ca を含むタイプのものと考えられる. Muon の状態図は純粋な酸化マンガン-SiO<sub>2</sub> 系についてのものであり, 若干の  $\text{CaO}$  の存在下では状態図に変化を生じる可能性がある. さらに,  $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{Na}_2\text{O}$  の存在は, これらと一部の  $\text{SiO}_2$  とが結合し, 加熱試料の  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  と  $\text{SiO}_2$  の比に変化をもたらしたことも考えられる. いずれにせよ, この問題は未解決の点が多く, とくに, 若干量の  $\text{CaO}$  存在下における酸化マンガン-SiO<sub>2</sub> 系の検討が必要であろう.

以上, 現在まで未知の状態にある南部石の熱的挙動について, なお未解決なまま残されている二, 三の問題点はあるが, その大筋の解明と考察を行なった. 大谷山鉾山産南部石は舟子沢鉾山産のものに比し  $\text{CaO}$  に富むことから, 今回検討することの出来なかった格子定数の精密決定を行なう必要がある. また, 加熱生成物としてのブラウン鉾およびバラ輝石中への Ca の固溶の問題は, 本鉾山よりさらに  $\text{CaO}$  に富む南部石類縁の鉾物を産することから, この鉾物を報告する際にさらにくわしく論ずることとする.

Yoshii ら<sup>1,2)</sup>により南部石の発見された舟子沢鉾山や, 今回記述した大谷山鉾山は共に変成度の著るしく弱い地域に賦存する層状マンガン鉾床であり, 他のこのような条件下にある鉾床より産出するバラ輝石をくわしくしらべれば, 多くの鉾床より南部石が発見される可能性があると考えられる.

## 8. 要 約

大谷山鉾山は下部ペルム系に属するチャート中に賦存する層状マンガン鉾床であって, 極めて弱い変成作用をこうむっている. 南部石はオソノ鉾床第3甲竜坑より, 縞状鉾のブラウン鉾を主とする部分に夾在し, 褐色味をおびた赤色のガラス状光沢を示す微小結晶の集合体として産する.

南部石は  $(\text{Li}_{0.53} \text{Na}_{0.45} \text{K}_{0.02})_{1.00} (\text{Mn}_{3.57} \text{Ca}_{0.24} \text{Mg}_{0.07} \text{Li}_{0.05} \text{Fe}^{3+}_{0.04} \text{Al}_{0.01})_{3.98} \text{Si}_{5.04} \text{O}_{14.09} (\text{OH})_{0.91}$  の化学式を有し, 最初に発見された舟子沢鉾山産試料に比し, Ca に富む特徴を有する. 本鉾の示差熱分析曲線は 770 および 787°C に発熱, 1,080 および 1,135°C に吸熱ピークを示し, 加熱重量変化曲線は 750°C より急激な増量を開始し, 900~1,000°C で最大の約 3% の重量増をみる. しかし, 1,000°C をこえると一転して減量に転じ, 1,150°C で重量は旧に復する.

南部石は 700°C まで不安定ながら構造を維持しているが, 示差熱分析曲線の 770 および 787°C における発熱反応により構造は崩壊し, ブラウン鉾+トリジマイト+不純石英(シリカ O) の混合物となり, 1,080 および 1,135°C の吸熱反応によりバラ輝石となる. したがって加熱重量変化曲線の 750°C よりの増量は南部石のブラウン鉾化による吸酸素, 1,000°C 以上での減量はブラウン鉾のバラ輝石への移行による脱酸素に起因する.

本研究を行なうに当たり, 試料採取に種々御便宜を賜った大谷山鉾山の藤山司郎社長および大内慶一氏に謝意を表す. また南部石の結晶構造に関する未発表論文の閲覧を許された大阪大学成田 元博士に感謝する.