

<原 著>

岩手県野田玉川鉱山産新鉱物

木下石 (kinoshitalite)

吉井 守正* 前田憲二郎* 加藤 敏郎** 渡辺 武男***
 由井 俊三*** 加藤 昭**** 長島 弘三*****

まえがき

従来、ある種の雲母には副成分として Ba を含む例が知られており、白雲母では、BaO 4.14~9.89% (Hirowatari, 1957; Bauer and Berman, 1933), 金雲母では 4.18~7.90% (吉村, 1938; Frondel and Ito, 1967), 鉄雲母では 7.5% (Orliac *et al.*, 1971) などが知られている。

岩手県野田玉川マンガン鉱床に産するマンガン金雲母(マンガノフィライト)も BaO 1.93~17.85% を含む事が判明した (Yoshii *et al.*, 1973)。その中で BaO 17.85% に達するものは、Ba のモル比がそれに置換される K よりも大きくなる。したがってこの鉱物は、金雲母というより Ba 脆雲母に属する新種と考えるべきである。なお、Ba を主成分として含む脆雲母としては、1967年 Pattiaratchi らによってアナンダ石 (anandite) が記載されており、本鉱物はその Mg 置換体に当たる。

この鉱物は、九州大学名誉教授木下亀城博士にささぐべく、木下石 (kinoshitalite) と命名した。この鉱物と鉱物名は1973年5月に国際鉱物学連合新鉱物・鉱物名委員会により承認された。

1. 産 状

野田玉川鉱床付近の地層は、従来陸中層群(おもに前期白亜紀)の一部という推定も行なわれていたが、ここでは島津ら(1970)に従って、岩泉層群に属するものと考えられる。岩泉層群は、北部北上山地岩泉帯を構成する優地向斜堆積物からなり、その地質時代は三畳紀からジュラ紀と推定されている。鉱床付近ではおもに粘板岩・チャート・砂岩および石灰岩からなり、これらは前期白亜紀の花崗岩類によって貫入され、ホルンフェルス化されている。

* 地質調査所 ** 山口大学 *** 秋田大学 **** 国立科学博物館 ***** 東京教育大学

鉱床は層状チャートとメタチャートの間に層状に胚胎されている。マンガン鉱石は接触変成作用によって多種をきわめているが、模式的には上下盤ぎわから鍾の中心に向って、バラ輝石—テフロ石—ハウスマン鉱あるいはキミマン鉱などが累帯配列している (Watanabe, 1959)。

木下石は、ミサゴ鉱床内の少なくとも二箇所から見出された。その一つ、12番レベル南1号坑では、鍾の中心部付近にあるハウスマン鉱とテフロ石からなる鉱石中に産出する。ハウスマン鉱とテフロ石は斑状をなす部分と互層状の部分がある。ハウスマン鉱は1 mm 以下、大部分は0.2 mm 以下の粒状結晶が集合し、テフロ石は2 mm 以下の大きさで、単結晶またはいくつかの結晶の集合からなる。木下石は径1 mm 以下の鱗片状結晶からなり、直接的にはテフロ石に伴っており、ハウスマン鉱の中に単独で産出するばあいは少ないようである。

他の一つ、6番レベルにも木下石が産出し、盤ぎわで重土長石・石英・バラ輝石・黄銅鉱および磁硫鉄鉱を伴うものと、満礬柘榴石・テフロ石・黄銅鉱などを伴うものがある。木下石は、径0.2 mm 以下の鱗片状結晶からなる集合として見出され、上記各鉱物の中で硫化鉱物以外のものと直接接して産する。なお、ここから産するのは一般に累帯構造を示し、鏡下では外側ほど濃色で、鉄に富み、マグネシウムおよびマンガんにやや乏しくなっている。

2. 物理性および光学性

木下石は、黄褐色半透明の結晶で、ガラス光沢を有し、へき開は{001}に完全で、へき開面は雲母に比べて平面性がよい。モース硬度は2½~3、比重はバーマン比重計で四塩化炭素を用いて測定し、3.30、化学分析値とX線データからの計算値は

Table 1. Physical and optical properties of kinoshitalite, manganian phlogopite and anandite

	1.	2.	3.
α	1.619	1.575	
β	1.633	1.608	1.85
γ	1.635	1.612	>1.88
$\gamma - \alpha$	0.016	0.037	
$2V$	-23	-53	positive
Sp.Gr.	3.30	3.00	3.94

1. Kinoshitalite
2. Manganian phlogopite
3. Anandite

3.33である。

光学的には2軸性負で、光軸角はユニバーサルステージにより $2V=23^\circ$ 、ナトリウムD光での屈折率はスピンドルステージを用いて $\alpha=1.619$ 、 $\beta=1.633$ 、 $\gamma=1.635$ 、複屈折 $\gamma-\alpha=0.016$ である。多色性は、Xがごく淡い黄色、YおよびZが淡黄色、吸収は $X < Y = Z$ である。これらを第1表(1)に示す。

以上は12番レベルに産したものについての観察結果で、6番レベル産のもの

は前述のように鉄含量が高く、やや暗色で多色性がより著しい。

3. 化学組成

木下石を共生するハウスマン鉱およびテフロ石から分離するために、まず鉱石試料を150~200メッシュに粉碎した。つぎにビーカーに入れて水ひし、木下石を濃集させたのち、アイソダイナミックセパレータにかけて、他の鉱物から分離精製し、化学分析用試料を得た。

化学分析は珪酸塩分析法によったが、フッ素は蒸留分離硝酸ジルコニウム滴定法を用いた。分析結果を第2表(1)に示す。

この結果から O, OH, F の総和を12として化学式を導くと、

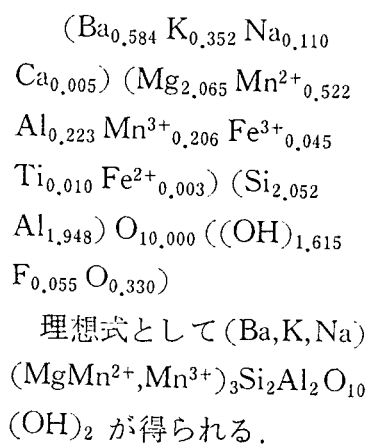


Table 2. Chemical analyses of kinoshitalite, manganoan phlogopite and anandite

	1.	2.	3.
SiO ₂	24.58	37.86	25.20
TiO ₂	0.16	0.36	0.28
Al ₂ O ₃	22.06	12.06	4.85
Fe ₂ O ₃	0.71	1.34	6.98
Mn ₂ O ₃	3.24	3.54	—
FeO	0.04	0.04	33.10
MnO	7.38	7.59	0.66
MgO	16.60	20.15	3.39
CaO	0.05	0.04	0.16
BaO	17.85	3.56	20.35
Na ₂ O	0.68	2.16	0.10
K ₂ O	3.30	7.62	0.93
F	0.21	0.39	—
S	—	—	2.96
H ₂ O ⁺	2.90	3.12	1.98
H ₂ O ⁻	0.20	0.20	0.12
Total	99.96	100.03	101.06
-O = F ₂ , etc.	0.09	0.16	1.48
Total	99.87	99.87	99.58

Numbers of ions on the basis of 12 (O, OH, F)

Si	2.052	4.000	2.857	4.000	2.67
Al	1.948		1.073		0.60
Ti	0.010	3.074	0.020	3.09	0.02
Fe ³⁺	0.045		0.050		0.56
Mn ³⁺	0.206	3.074	0.203	2.983	0.15
Fe ²⁺	0.003		0.003		2.49
Mn ²⁺	0.522	1.051	0.485	1.158	0.06
Mg	2.065		2.266		0.54
Ca	0.005	1.051	0.003	1.158	0.02
Ba	0.584		0.105		0.84
Na	0.110	1.051	0.316	1.158	0.02
K	0.352		0.734		0.13
OH	1.615	1.670	1.570	1.663	2.00
F	0.055		0.093		

1. Kinoshitalite from Noda-Tamagawa (this paper)
 2. Manganoan phlogopite from Noda-Tamagawa (ditto)
 3. Anandite from Ceylon (Pattiaratchi, *et al.*, 1967)
- Analyses of specimens 1 and 2 : K. Maeda, K. Nagashima (F of No. 1) and M. Yoshida (F of No. 2)

4. X線回折

12番レベルに産出した木下石の単結晶と粉末を用いてX線回折実験を行なった。単結晶についてはワイセンベルク写真を撮り、適当する結晶を選び、SYNTEX 単結晶自動回折装置により格子定数の決定と結晶構造解析を行なった。

粉末回折は石英を標準試料に用いてX線自動回折装置（理学電機ガイガーフレックス）によって行なった。

単結晶写真によると木下石には少なくとも2種のポリタイプが存在する。それらは1Mと2M₁であり、小さい結晶ではこの二種が半々の割合で存在するが、大きい結晶ではほとんどが1Mである。よい結晶はすべての反射がシャープであって、普通の雲母に見られるようなdiffuseな反射がまったく見られないのが大きな特徴である。

ここでは1Mのものについて記す。

結晶は単斜晶系に属し、空間群はC2/m, SYNTEX 単結晶自動回折装置による測定結果から最小二乗法で計算された格子定数は、つぎのとおりである。

$$a_0 = 5.345 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 9.250 \pm 0.004$$

$$c_0 = 10.256 \pm 0.008$$

$$\beta = 99.99^\circ \pm 0.06^\circ$$

$$V = 499.38 \pm 0.53 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

$$\text{S.G. (calc.)} = 3.33$$

X線粉末回折の結果を第3表に示す。

5. 結晶構造

SYNTEX 単結晶自動回折装置によって得られたデータを用いて、木下石の結晶構造の精密化を行ないつつあるが、今までに得られた結果はつぎのとおりである。

1. 木下石が脆雲母の中に入ると言っても、その格子定数はCa系脆雲母よりはむしろ黒雲母のそれに似ている。これはBaが過半数であるが残りはKである事と、BaとKのイオン半径が似ている事による。

Table 3. X-ray powder pattern of kinoshitalite

d	I	hkl
10.1	45	001
5.05	50	002
3.96	2	111
3.68	3	11 $\bar{2}$
3.37	100	003
3.16	5	{013 112}
2.93	5	11 $\bar{3}$
2.72	4	{122 023}
2.63	3	{200 13 $\bar{1}$ }
2.52	55	004
2.37	1	{ $\bar{1}$ 14 211}
2.183	3	{202 13 $\bar{3}$ }
2.020	55	005
1.684	15	006
1.546	4	060
1.442	2	007
1.371	2	136

Cu/Ni radiation.

Diffraction method.

2. したがって、原子座標値もどちらかというとは全体的には黒雲母のそれとよく似ており、構造の精密化にあたっては、Steinfink (1962)の Fe 黒雲母の座標値を出発値としたが、これとほとんど一致した結果が得られた。(この黒雲母は Si の位置に Fe が入っており、Si の四面体が大きくなっているため、木下石が Si : Al = 2 : 2 であるのと一致した傾向を与える)。

3. 現在までの結果では、四面体陽イオンと、これに配位する酸素との距離 T-O の平均値は 1.682\AA で、Si : Al = 2 : 2 の予想結果に近い。層間陽イオンのまわりの酸素が12配位から変形する度合 $\Delta = 0.552\text{\AA}$ 、四面体の回転角 $\alpha = 11^\circ 42'$ 、八面体陽イオンの配位多面体の扁平角 $\psi = 58^\circ 24'$ 、層間陽イオンと内側の6個の酸素からなる八面体の扁平角 $\phi = 55^\circ 09'$ などの諸値(注)が得られた。これらは、McCauley and Newnham (1971)によって求められた Δ と α の値、および化学組成から仮想的に求められる四面体および八面体層それぞれの $\alpha = 0^\circ$ におけるb軸の長さ bt および bo の比 bt/bo と α との関係図によく一致する。この事は、Takéuchi (1964) および McCauley らが、雲母構造の変形はおもに八面体層によって規制される、とする説を裏付けるものである。ただし、これらの指標の最終値は、多少変動するかも知れない。

4. 最近の研究によると、常温での雲母の結晶構造の精密化の結果は、必ずしももっと高温でできた雲母の生成環境を忠実に反映しないとか、八面体層と四面体層間の相関についても、もっと複雑なファクターを導入する必要があるとされている(武田, 私信)。これらの点については、吉井・前田によって同鉱山から採集された Ba および Mn に富む雲母3種、および南部・谷田によって同鉱山から採集されたもっと Mn に富む雲母、これに木下石を合わせて計5種について結晶構造の精密化を行ない、統計的相関を求める予定である。これらの結果については別に論文を準備中である (Kato *et al.*, in preparation)。

6. 考 察

野田玉川鉱床産のマンガン金雲母と木下石の化学組成には、第2表で見るとおりいくつかのきわだった差異がある。まず Ba は明らかに K を置換している。Ba は層間位置にあって過半を占めているので、あとで述べるアナンダ石 (anandite) と同様、

(注) 1. 雲母の層間陽イオンのまわりの酸素が六角リングから複三角に変形するとき、理想的な12配位からずれて、6本の短い結合からなる八面体とその外側にこれより大きな八面体が出来、後者は前者より 60° 回転した位置にある。層間陽イオンから外側の八面体の酸素までと、内側の八面体の酸素までとの距離差を Δ で表わす。もし $\Delta = 0$ ならば変形がない事になる。

2. $\alpha = 0^\circ$ では六方環を作る四面体の内側の酸素リングは正六方形になり、 α の値が大きくなるほど酸素リングは複三方に近くなる。

3. $\psi = 54^\circ 44'$ のときに正八面体となり、これより値が大きくなるにつれて、扁平となっていく。

Ba 脆雲母に属すると考えられる。K¹⁺ を Ba²⁺ が置換する事によって増加する陽電荷は、それらに隣接する四面体中の Si⁴⁺ を Al³⁺ が置換する事により原子価が相殺される。すなわち、木下石では Si:Al=2:2 となっており、マンガン金雲母の Si:Al=3:1 に比べて相対的に Al が増加している。

金雲母—木下石系での K—Ba の置換は、かなり広い幅で行なわれており、野田玉川鉱床産のばあい、Ba 置換量は Ba/(Ca+Ba+Na+K) で、5.3, 9.1, 18.2, 20.6, 34.2% (以上マンガン金雲母) および 55.6% (木下石) である (Yoshii *et al.*, 1973)。また、Långban, Sweden 産の金雲母 (FrondeI and Ito, 1967) では 25%, Pierrefitte, France 産の鉄雲母 (Orliac *et al.*, 1971) では 34% の Ba 置換量をそれぞれもっている。Ba による K の置換に伴ってつねに Al による Si の置換が行なわれ、Ba 置換量 30% 付近では Si:Al=2.4:1.6 になっている。

木下石の物理性および光学性の特徴についてマンガン金雲母と比較しながら述べる。比較にあたっては、Ba:K 以外のイオンの比率とくに Mg—Mn—Fe 系での 3 者の比が似かよったものを選ばねばならない。そこで木下石を Ba 置換量 9.1% のマンガン金雲母 (第 1 表 (2) および第 2 表 (2)) と比べてみる。ここで両者の Mn 置換量 Mn/(Mg+Mn+Fe) はそれぞれ 25.6 および 22.7% である。

比重は、第 1 表のとおり Ba に富む木下石が 3.30 で、マンガン金雲母の 3.00 より大きい。屈折率は、全体に木下石の方が高いが、特徴的なのは木下石の複屈折が $\gamma - \alpha = 0.016$ と、通常金雲母よりかなり低い事である。Ca 脆雲母であるザンソフィル石などで $\gamma - \alpha = 0.012$ を示す (Deer *et al.*, 1962) 点と考え合わせ、脆雲母の共通的特徴の一つではないかと推察される。おそらく脆雲母は雲母よりも c 軸方向の原子の結合力が大きいというような結晶構造的要因の反映であろう。

X 線粉末回折パターンにも木下石の特徴が見られる。第 3 表で 001 と 002 の回折強度を比較すると、通常金雲母に比べて 001 がかなり弱く、逆に 002 は強くなっている。これは層間位置に電子密度の大きい Ba が入り、八面体層中の Mg, Mn, Fe イオンと X 線回折の際干渉をおこすためと考えられる。

つぎに木下石を Ba 脆雲母であるアナンダ石 (Pattiaratchi *et al.*, 1967) と比較する。アナンダ石は BaO 20.35%, Ba 置換量 83.2% で、Ba に富むが、同時に Fe₂O₃ 6.98%, FeO 33.10% と Fe にも富み、MgO は 3.39% と少なく、鉄雲母に対応する Ba 脆雲母といえる。このほかアナンダ石には S が含まれ、Giuseppetti and Tadani (1972) が結晶構造解析に用いた試料では Cl も含まれている。原子価の相殺はアナンダ石のばあい Si⁴⁺ を Fe³⁺ などが置換して行なうと考えられており、結晶構造解析の結果もそれを示している。したがって、組成的には木下石はアナンダ石の Fe を Mg, Mn および Si で置換したもので、とくに (Mg+Al):Fe に関して両者は互いに端成分の関係にある。

結晶系については、木下石のポリタイプは判明した限りでは $1M$ および $2M_1$ の 2 種があり、いずれも単斜晶系に属するが、アナンダ石では $2M_1$ のほかに $2O$ が見出されており、単斜晶系に加えて斜方晶系のものがある。

物理性・光学性を比較すると、アナンダ石は Fe と Ba に富むために比重は 3.94 もあり、屈折率は $\gamma > 1.88$ で、これらは木下石よりも圧倒的に大きな値を示している。

最後に木下石の共生関係について述べる。12番レベルでの産状から判断して木下石はハウスマン鉱およびテフロ石と平衡関係にあったと考えられる。その環境は Mn に富み SiO_2 に乏しいものであり、木下石はその中で比較的 SiO_2 に富むテフロ石に伴って晶出している。

一方 6 番レベルでは、木下石は石英に伴っており、ここでは SiO_2 が過剰であった。このように木下石は、 SiO_2 の量に関して著しく異った二つの場所から見出されており、その生成環境の差を考えると興味深い。

6. 要 約

この論文の中でつぎの事を述べた。

1. 岩手県野田玉川マンガン鉱床から Ba 脆雲母に属する新鉱物を見出し、木下石 (kinoshitalite) と命名した。
2. 木下石の化学組成は、金雲母分子中の K を Ba が置換した形をしており、これに伴って Al による Si の置換が行なわれている。理想式は、 $(Ba, K, Na)(Mg, Mn^{2+}, Mn^{3+})_3Si_2Al_2O_{10}(OH)_2$ で、アナンダ石の Fe を Mg, Mn および Al で置換したものと考えられる。
3. 木下石の格子定数は Ca 系脆雲母よりはむしろ黒雲母に似ている。原子座標値も全体的に黒雲母のそれに似ている。
4. 木下石は通常のコスモフィライト・黒雲母に比べて、へき開面の平面性がよく、複屈折が小さい。また X 線の底面反射強度が $I_{001} < I_{002}$ であるなどの物理的な特徴がある。
5. 野田玉川鉱床内の二つの産出箇所で見出された鉱物の共生関係をみると、一方では SiO_2 に乏しく、他方では SiO_2 が過剰な環境下で木下石がそれぞれ晶出している。

謝 辞

野田玉川鉱山での坑内研究と試料採集の際には、野田玉川鉱務(株)社長大橋省三氏と当時探査課技師であった古村民司氏をはじめ同鉱山関係者諸氏に多大な便宜を与えられた。熊本大学理学部地学教室尾崎正陽博士からは、同鉱山産のマンガン金雲母に Ba が含まれているとの指摘をいただき、それがこの研究の発端となった。結晶構造解析に際しては、九州大学薬学部の SYNTEX 単結晶自動回折装置および同学計算センターの電子計算機 FACOM 230-60 を使用する事ができた。

以上, ここに記して深謝の意を表したい.

引 用 文 献

- BAUER, L. H. and BERMAN, N. J. (1933): Barium-muscovite from Franklin, New Jersey. *Amer. Mineral.*, vol. 18, p. 30.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. and ZUSSMAN, J. (1962): *Rock-forming minerals*, vol. 3, *Sheet silicates*. Longmans, London, 270p.
- FRONDEL, C. and ITO, J. (1967): Barium-rich phlogopite from Långban, Sweden. *Arkiv Mineral. geol.*, vol. 4, p. 445~447.
- GIUSEPPE, G. and TADINI, C. (1972): The crystal structure of 2O brittle mica: anandite. *Tschermaks Min, Petr. Mitt.*, vol. 18, p. 169~184.
- HIROWATARI, F. (1957): Manganobaric muscovite from the manganese deposit of the Muramatsu mine, Nagasaki Prefecture, Japan. *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, Ser. D, vol. 5, p. 191~198.
- KATO, T., MIURA, Y. and TOMISAKA, T.: Crystal structure of kinoshitalite. *N. Jb. für Min.*, (in preparation).
- MCCAULEY, J.W. and NEWNHAM, R.E. (1971): Origin and prediction of ditrigonal distortions in micas. *Amer. Mineral.*, vol. 56, p. 1626~1638.
- ORLIAC, M., M., MONCHOUX, P. and BESSON, M. (1971): Un lépidomélane à forte teneur en baryum (in French). *Bull. Soc. fr. Min'ral. Cristal.* vol. 94, p. 500~505.
- PATTIARATCHI, D. B., SAARI, E. and SAHAMA, TH. G. (1967): Anandite, a new barium iron silicate from Wilagedera, North Western Province, Ceylon. *Min. Mag.*, vol. 36, p. 1~4.
- 島津光夫・田中啓策・吉田尚 (1970): 田老地域の地質, 地質調査所, 54 p.
- STEINFINK, H. (1962): Crystal structure of a trioctahedral mica: phlogopite. *Amer. Mineral.*, vol. 47, p. 886~896.
- TAKÉUCHI, Y. (1964): Structures of brittle micas. *Proc. Nat. Conf. Clays Clay Miner.*, vol. 13, p. 1~25.
- WATANABE, T. (1959): The minerals of the Noda-Tamagawa mine, Iwate Prefecture, Japan. I. Note on geology and parageneses of minerals. *Miner. Jour.*, vol. 2, p. 408~421.
- YOSHII, M., TOGASHI, Y. and MAEDA, K. (1973): On the intensity change of basal reflections with relation to barium content in manganoan phlogopites and kinoshitalite. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 24, p. 543-550.
- 吉村 豊文 (1938): 栃木県加蘇鉍山の地質・鉍床並びに鉍物共生に関する研究. 地質雑, vol. 45, no. 532, 付録特別号, p. 91~204.

**Kinoshitalite, a New Mineral from
the Noda-Tamagawa Mine**

By

Morimasa YOSHII and Kenjiro MAEDA (Geological Survey of Japan)

Toshio KATO (Yamaguchi University)

Takeo WATANABE (Akita University)

Shunzo YUI (Akita University)

Akira KATO (National Science Museum)

Kozo NAGASHIMA (Tokyo University of Education)

Abstract

A new barium brittle mica, kinoshitalite, was found at a manganese ore deposit in the Noda-Tamagawa mine, Northeastern Japan.

Chemical analysis yields the formula

$(\text{Ba}_{0.584}\text{K}_{0.352}\text{Na}_{0.110}\text{Ca}_{0.005})(\text{Mg}_{2.065}\text{Mn}^{2+}_{0.522}\text{Al}_{0.223}\text{Mn}^{3+}_{0.206}\text{Fe}^{3+}_{0.045}\text{Ti}_{0.010}\text{Fe}^{2+}_{0.003})$
 $(\text{Si}_{2.052}\text{Al}_{1.948})\text{O}_{10.000}((\text{OH})_{1.615}\text{F}_{0.055}\text{O}_{0.330})$ or ideally $(\text{Ba},\text{K},\text{Na})(\text{Mg},\text{Mn}^{2+},\text{Mn}^{3+})_3$
 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ on the basis of 12(O,OH,F).

Structurally it is of 1M polytype (2M₁ is also found), and monoclinic. The unit-cell parameters are $a_0=5.345$, $b_0=9.250$, $c_0=10.256\text{\AA}$, $\beta=99.99^\circ$, $Z=2$. Space group is C2/m.

Optically it is negative, with $\alpha=1.619$, $\beta=1.633$, $\gamma=1.635$, $\gamma-\alpha=0.016$ and $2V=23^\circ$. It is weakly pleochroic with X =very pale yellow, Y and Z =pale yellow ($X<Y=Z$). Specific gravity is 3.30 (meas.) and 3.33 (calc.).

The mineral name is in honor of Dr. Kameki KINOSHITA, Emeritus Professor of Kyushu University.



木下亀城先生御夫妻近影（昭和48年5月）