

研究報文

岩手県田野畑鉱山産新鉱物神津閃石について*

Kôzulite, a new alkali amphibole, from Tanohata Mine,
Iwate Prefecture, Japan

南部 松 夫 (Matsuo Nambu)**

谷 田 勝 俊 (Katsutoshi Tanida)**

北 村 強 (Tsuyoshi Kitamura)**

Abstract: New mineral kôzulite belongs to the alkali amphibole group in which manganese (II) is the predominant cation of the Y-position. The mineral occurs as banded aggregate of short prismatic crystals with the faces of b, m and r up to $3.5 \times 2.0 \times 1.5$ mm in size, in the bedded manganese deposit of Tanohata Mine, Iwate Prefecture, Japan, in the highly metamorphosed Jurassic chert-hornfels by the intrusion of granodiorite. Associated minerals are braunite, rhodonite, manganiferous alkali pyroxene, manganiferous alkali amphibole and quartz.

Color reddish black to black, streak light purplish brown, luster vitreous, H. 5, G. measured 3.30, calculated 3.36. Cleavage (110) perfect. Optically biaxial negative, $ns \alpha = 1.685$, $\beta = 1.717$ (mean), $\gamma = 1.720$, $2V\alpha = 34 - 36^\circ$, $c \wedge X = 25^\circ$. Strongly pleochroic with X yellow-brown, Y reddish brown, Z dark brown, absorption $Z > Y > X$, dispersion very weak, probably $r > v$.

Chemical analysis gave SiO_2 51.38, TiO_2 none, Al_2O_3 1.69, Fe_2O_3 2.85, FeO none, MnO 27.96, ZnO 0.03, MgO 2.71, CaO 1.12, BaO none, Na_2O 8.41, K_2O 1.36, H_2O (+) 2.10, H_2O (-) 0.06, F 0.08, sum 99.75-O (=F₂) 0.03=99.72%, corresponding to $(\text{Na}_{2.54} \text{K}_{0.27} \text{Ca}_{0.19})_{3.00} [(\text{Mn}_{3.69} \text{Mg}_{0.63})_{4.32} (\text{Fe}^{3+}_{0.33} \text{Al}_{0.31})_{0.64}]_{4.96} \text{Si}_{8.00} \text{O}_{21.78} [(\text{OH})_{2.18} \text{F}_{0.04}]_{2.22}$, as O + OH + F = 24.

The x-ray powder data showed the mineral to be monoclinic with $a_0 = 9.91$, $b_0 = 18.13$, $c_0 = 5.28 \text{ \AA}$, $\beta = 104.5^\circ$ and precession photographs of the same specimens by N. Morimoto, Osaka University, showed it to be monoclinic, space group C2/m, $a = 9.91 \pm 0.02$, $b = 18.11 \pm 0.04$, $c = 5.30 \pm$

* 本文を岩石鉱物鉱床学会創立40周年を記念して、神津俣祐博士の霊にさへげる。東北地方産ケイ酸マンガンの鉱物学的研究 第6報、選鉱製錬研究所報告 第529号。内容の一部は日本鉱物学会昭和43年度年会および日本鉱山地質学会・日本岩石鉱物鉱床学会昭和43年度連合学術講演会で発表。

** 東北大学選鉱製錬研究所

(昭和44年10月24日受理)

0.02Å, $\beta = 104.6^\circ \pm 0.1^\circ$, $Z = 2$. The strongest x-ray lines are 8.51 (100) (110), 4.52 (10) (040), 3.40 (10) (131), 3.29 (17) (240), 3.15 (67) (310), 2.96 (6) (221), 2.827 (31) (330), 2.748 (8) (331), 2.722 (10) (151), 2.602 (6) (061), 2.545 (6) (202), 2.349 (7) (351), 2.174 (9) (261), 1.908 (7) (510), 1.447 (7) (661). The high-temperature x-ray study and DTA indicate that the mineral breaks down to braunit plus glass at about 950°C.

The name is for late Dr. Shukusuke Kôzu (1880–1955), formerly Professor in Tohoku University, Japan who made many contributions to the study of rock forming minerals. Type material is preserved at Tohoku University.

The mineral and name were approved before publication by the Commission on New Minerals and Mineral Names, IMA.

1. 緒 言

本邦古期堆積岩中に発達する層状マンガン鉱床より産するケイ酸マンガン鉱の鉱物学的研究の過程で、岩手県田野畑鉱山2坑(田野畑)鉱床より産する黒色柱状の鉱物が、著るしくマンガンに富むアルカリ角閃石に属する新鉱物であることが判明した。この鉱物は Deer・Howie・Zussman (1962) らの定義によるとエッケルマン閃石—アルベソン閃石系鉱物の Y 位置に入る 2 価陽イオンのほとんど全部を Mn^{+2} で置換した鉱物と考えるのが妥当である。また Boyd (1959) らの分類に従うと, $NaNa_2Mn^{+2}_4Fe^{+3}Si_5O_{22}(OH, F)_2$ — $NaNa_2Mn^{+2}_4AlSi_5O_{22}(OH, F)_2$ の 2 元系を考え、この系の $Fe^{+3} > Al$ に属する鉱物と定義することも可能である。

マンガンを含む角閃石族鉱物はこれまで数多く報告されているが (Birgrami, 1955; 吉村, 1967; 南部・谷田・北村・古村, 1968, 1969), マンガンを主成分とする角閃石の発見は本鉱が最初である。この新鉱物を、造岩鉱物の研究によって鉱物学および岩石学の進歩発展に多大の貢献をされ、かつ東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室および日本岩石鉱物鉱床学会の基礎をきずかれた前東北大学教授故神津叔祐博士 (1880–1955) を記念して、神津閃石 (Kôzulite)* と命名した。なお、本鉱物はすでに IMA の「新鉱物および鉱物名委員会」の承認を得ていることを付記する。

2. 産地、産状および共生関係

田野畑鉱山は岩手県下閉伊郡田野畑村菅笹地内にあり、八戸線の終点久慈駅の南々東直距約 30km, また岩泉町の北東直距約 13km に位置する (第 1 図)。本鉱山は昭和 16 年

* 大森啓一・今野 弘 (1961) は岐阜県苗木産の含イットリウム燐灰石に神津石 (Kozuite) の新名称を提案した。しかし、この鉱物を新鉱物とすべきでないことは明らかで、後年両氏はこの新鉱物名を取消し、yttrian apatite (Omori・Konno, 1962) として報告した。そこで筆者らはこの鉱物名を復活させたわけである。しかし、桜井敏一博士より、日本鉱物学会方式に従って和名を神津閃石とすることが要望され、また IMA 新鉱物および鉱物名委員会国内委員会より、Coesite と発音が紛らわしいので、1 を入れて Kôzulite としたらどうかとの提案をうけた。これらはいずれももっともな案と考え、最終的に神津閃石 (Kôzulite) と改めた。

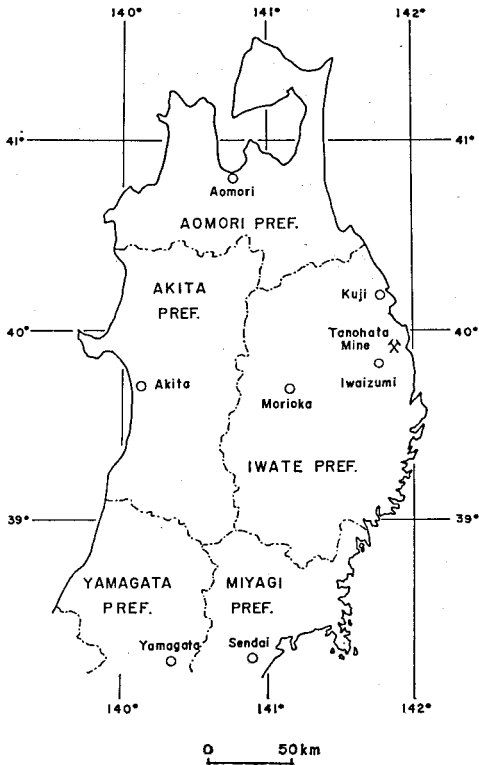


Fig. 1. Index map showing the location of Tanohata Mine.

頃稼行されて以来、操業と休山を繰返したが、最近、新鉱業開発株式会社により本格的な再探鉱が行なわれ、この結果新鉱体の発見を見、目下探鉱が続行されている。

鉱床付近にはジュラ系に属するチャートを主とし、これに粘板岩および砂岩の薄層を夾む樺木沢層(杉本, 1968)が発達し、地表部数 m は洪積世の海岸段丘堆積物でおおわれている。鉱床の西方約 1 km には田野畑花崗閃緑岩が広く分布し、この接触変成によって堆積岩は強いホルンフェルス化をうけ、変成分帯では堇青石—黒雲母ホルンフェルス帯に入る。地層の一般走向は、 $N20-40^{\circ}W$ 、傾斜は $20-60^{\circ}SW$ であるが、褶曲と断層に富み、局所的な擾乱が著るしい。鉱床は母岩と同生的なものと考えられ、その後の花崗閃緑岩の進入によって母岩と共に著るしい接触変成をうけ、鉱床の構成鉱物の大部分は変成鉱物であると考えられる。

鉱床はチャートホルンフェルス中に胚胎する母岩と整合な層状マンガン鉱床であって、2坑(田野畑)、3坑(松前沢)および新坑の3鉱床が知られているが、主として開発されたのは前2者である。神津閃石は昭和34年夏に2坑(田野畑)鉱床2坑地並より見出

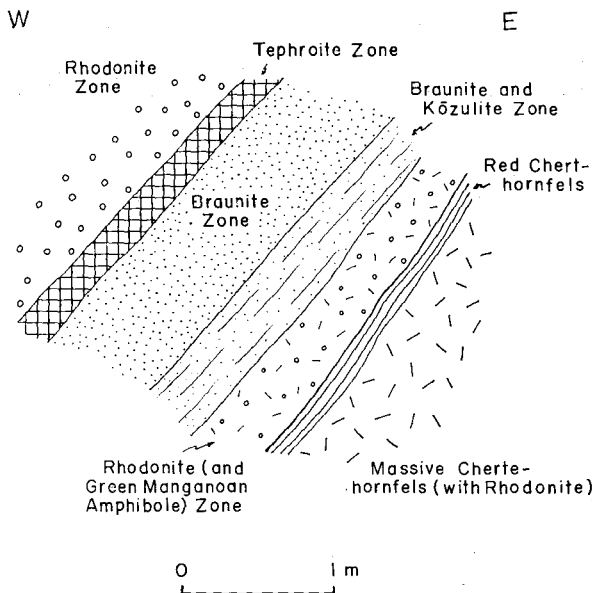


Fig. 3. Schematic diagram showing the occurrence of kôzulite from 0m level, 2 Kô (Tanohata) ore deposit, Tanohata Mine.

として縞状構造を示すことが多いが、まれに堆積面を切って不規則に分布することもあり、またまれに上記以外の帯に散点することもある。

3. 物理的性質

神津閃石は $b(010)$, $m(110)$, $r(011)$ などの諸面よりなる最大 $3.5 \times 1.5 \text{ mm}$ の短柱状結晶をなし、これらが集合して巾数 mm から 30 mm 前後の薄層をなすことが多い。肉眼的に帯赤黒色ないし黒色であって、劈開は $\{110\}$ に完全であり、強いガラス状光沢を示す。条痕は明紫褐色、比重は 3.30 (obs.), 3.36 (colc.), 硬度は 5 である。

第4図に本鉱の顕微鏡写真を示した。本鉱は自形～他形であって二軸性負、光軸角 ($2V_a$) は $34-36^\circ$, 消光角 ($c \wedge X$) は 25° , 屈折率は $\alpha=1.685$, $\beta=1.717$ (mean), $\gamma=1.720$, $\gamma-\alpha=0.035$, 強い多色性を示し X =黄褐, Y =帯赤褐, Z =暗褐である。一般にアルカリ角閃石は強い分散を示すのが特徴であるが、本鉱の場合分散は極めて弱い。これは恐らく多量に含まれるマンガンのためであろう。第4図からも明らかのように、本鉱は角閃石族鉱物にしばしばみられるオパサイト縁は認められない。鏡下で見られた共生鉱物はブラウン鉱, ロードナイト, 石英, 青緑色含マンガンアルカリ角閃石*, 含マンガン黄色輝石*である。本鉱の物理的諸性質の詳細は第1表に示した。表には含ホウ素含マンガンエッケルマン閃石 (南部・谷田・北村・古村, 1968), エッケルマン閃石およびアルベ

* これらの詳細については目下検討中である。

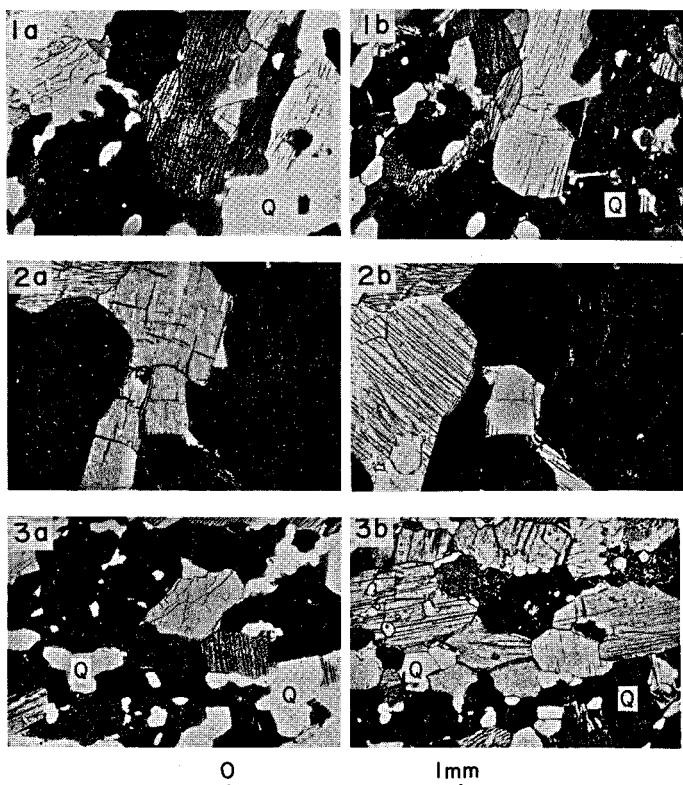


Fig. 4. Photomicrographs of kôzultite from Tanohata Mine.
(a : opened nicols, b : crossed nicols) Q : quartz.

ゾン閃石 (Deer・Howie・Zussman, 1962) のデータを比較のために併記した。

4. 化学組成

神津閃石は薄層をなして濃集しているが、前述のようにブラウン鈦、ロードナイト、石英などと共存しているため、本鈦濃集部を粉碎し、Frantzのアイソダイナミックセパレーターで反覆精選した。選別試料はその後ヨードメチレンを使用して重液分離し、かつ希塩酸で洗った。精選試料は鏡下でしらべたが、不純物を有する片刃粒子は認められなかった。

分析操作はおゝむねケイ酸塩化学分析法に従ったが、MnO はリン酸一過塩素酸タ化による容量分析法 (Nagashima・Codell・Fujiwara, 1964), Na₂O と K₂O はローレンス・スミス法による抽出液を用い、炎光々度法で定量した。

化学分析結果は第2表に示した。これより(O, OH, F)=24.00として化学式を導びくと、

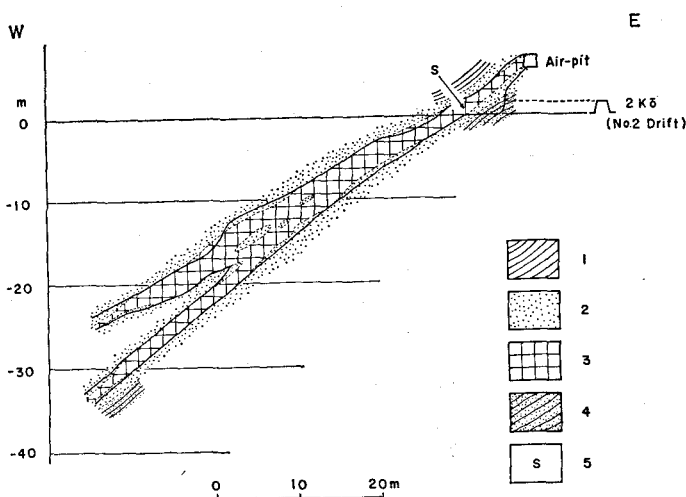


Fig. 2. Cross-section through the 2K6 (Tanohata) manganese ore deposit, Tanohata Mine (looking north).

1 : Banded chert-hornfels, 2 : Massive chert-hornfels, 3 : Manganese silicate ore deposit, 4 : Black biotite chert-hornfels (banded), 5 : Location of kôzulite.

され、その後、昭和41年夏の調査で本鉱の濃集した良好な料試が採取された。

2坑(田野畑)鉱床の東西載面図を第2図に示した。鉱床露頭は現在の通気坑タロにあり、みかけ上の上盤は灰白色縞状チャートホルンフェルスであるが、鉱体に接する約1mの間は塊状質になっている。また、みかけ上の下盤は約1mの塊状チャートホルンフェルスを経て、黒色の黒雲母縞状チャートホルンフェルスになっている。母岩および鉱床の走向はN30°Wであって、15-35°SWに傾斜している。2坑は通気坑の下部5mに開坑し、この地盤で約45m錘押しされ、上部は地表近くまで採鉱されている。下部は錘に沿って約30°傾斜の斜坑により、約60mの間採鉱済となっている。錘巾は2m内外であるが膨縮に富み、肥大すると5mを越す。鉱床は目下採探鉱が中止され、2坑地盤以下は水没して入坑出来ないでロードナイトを主とする部分しか観察出来ないが、肥大部ではブラウン鉄、テフロかんらん石、ハウスマン鉄、キミマン鉄などを主とする高品位鉄を産した(南部, 1959; 南部・谷田・熊谷, 1969)。

神津閃石は第2図のS地点に産する。S地点のスケッチは第3図に示した。この地点では、みかけ上の下盤は若干のロードナイトを含む塊状チャートホルンフェルスであり、その上位に赤色チャートホルンフェルスの薄層がくる。鉱床はみかけ上の下盤側より、ロードナイト(少量の緑色含マンガン角閃石を含む)帯、ブラウン鉄・神津閃石帯、ブラウン鉄帯、テフロかんらん石帯、ロードナイト帯に区分され、これら各帯の境界は一般に明瞭であるが、漸移することも少なくない、神津閃石は主としてブラウン鉄・神津閃石帯において、ブラウン鉄、ロードナイト、石英などと種々の割合で共生し、堆積面に平行に濃集して全体

Table 1. Comparison of physical properties of kôzulite, boron-manganiferous eckermannite, eckermannite and arfvedsonite.

	Kôzulite*	Boron- ** manganiferous eckermannite	*** Eckermannite	*** Arfvedsonite
Crystal system	Monoclinic negative	Monoclinic negative	Monoclinic negative	Monoclinic negative
a	1.685 (Na)	1.640 (Na)	1.612-1.638	1.674-1.700
β	1.717 (mean)	1.653	1.625-1.652	1.679-1.709
γ	1.720	1.658	1.630-1.654	1.686-1.710
γ-a	0.035	0.018	0.009-0.020	0.005-0.012
2Va	34°-36° (Na)	70° (Na)	80°-15°	0°-50° (data uncertain)
c∧X	25° (Na)	51° (Na)	53°-18°	0°-30° (anor- marous extinc- tion)
Dispersion	very weak, probably r>v	r>v, strong	r>v, very strong	r<v, very strong
D (obs.)	3.30	3.03	3.00-	-3.50
D (calc.)	3.36	3.13		
H	5	4.5	5-6	5-6
Cleavage	{110} perfect	{110} perfect	{110} perfect	{110} perfect
Color	reddish black to black	brownish dark green	dark bluish green	greenish black, black
Streak	light purpl- ish brown	pale gray- green		
Pleochroism	X yellow- brown	pale yellowish	bluish green	greenish blue
	Y reddish brown	yellow	light bluish green	lavend- er blue to bro- wn yel- low
	Z dark brown	yellow	pale yellowish green or almost colorless	greenish yellow to blue gray
Absorption	Z>Y>X	Z=Y>X	Z<Y<X	variable

* Tanohata Mine, Iwate Prefecture, Japan.

** Noda-Tamagawa Mine, Iwate Prefecture, Japan (Nambu-Tanida-Kitamura-Komura, 1968)

*** Deer-Howie-Zussman (1962), Rock-Forming Minerals vol. 2.

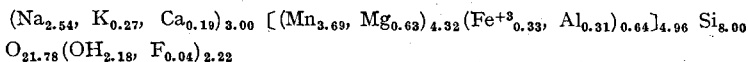
となり、角閃石族の一般式 $\text{A}_{0-1} \text{X}_2 \text{Y}_5 \text{Z}_8 \text{O}_{22} (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2^*$ に良く一致する。本鉱はエ* ただし、A は空隙あるいはアルカリ、X は Na, Ca, Mg, Fe⁺², Mn⁺², Y は Mg, Al, Ti, Mn⁺², Cr, Li, Zn etc., Z は Si, Al, Fe⁺³ である。

Table 2. Chemical analysis of kôzulite from Tanohata Mine, Iwate Prefecture.

	wt. %	mol. prop.		atom. ratio	numbers on the basis of 24 (O, OH, F)		
SiO ₂	51.38	0.8551	Si	0.8551	Si	8.00	8.00
TiO ₂	none	—	Ti	—	Ti	—	
Al ₂ O ₃	1.69	0.0166	Al	0.0332	Al	0.31	0.64
Fe ₂ O ₃	2.85	0.0178	Fe ⁺³	0.0356	Fe ⁺³	0.33	
FeO	none	—	Fe ⁺²	—	Fe ⁺²	—	4.32
MnO	27.96	0.3941	Mn	0.3941	Mn	3.69	
ZnO	0.03	0.0004	Zn	0.0004	Zn	—	0.63
MgO	2.71	0.0672	Mg	0.0672	Mg	0.63	
CaO	1.12	0.0200	Ca	0.0200	Ca	0.19	3.00
BaO	none	—	Ba	—	Ba	—	
Na ₂ O	8.41	0.1357	Na	0.2714	Na	2.54	0.27
K ₂ O	1.36	0.0144	K	0.0288	K	0.27	
H ₂ O(+)	2.10	0.1165	H	0.2330	OH	2.18	24.00
H ₂ O(-)	0.06	—	F	0.0042	F	0.04	
F	0.08	0.0042	O	2.4452	O	21.78	
	99.75						
O=F ₂	0.03						
Total	99.72						

ツケルマン閃石-アルペゾン閃石系の化学式

Na Na₂ (Mg, Fe⁺²)₄ Al Si₈ O₂₂ (OH)₂ - Na Na₂ (Mg, Fe⁺²)₄ Fe⁺³ Si₈ O₂₂ (OH)₂ (Boyd, 1959) の Mg, Fe⁺² の Mn⁺² による置換体, あるいは Na_{2.5} Ca_{0.5} (Mg, Fe⁺², Fe⁺³, Al, Li)₅ [Si_{7.5} Al_{0.5} O₂₂] (OH, F)₂ (Deer・Howie・Zussman, 1962) の Mg, Fe⁺² の Mn⁺² による置換鉱物とすることが出来る。

5. X線粉末回折線

化学分析に供した精選試料の一部を用い, デフラクトメーターによって X線粉末回折実験を行なった。実験条件は Target: Fe, Filter: none, Voltage: 30kV, Current: 10mA, Rate meter: 400count/sec, Time constant: 1sec, Scanning speed: 1°/min, Chert speed: 1cm/min, Divergency: 1°, Receiving slit: 1°, 0.2mm であって, 補正には石英を使用した。

X線粉末回折線は第3表に示した。これより, 合成フッ素リヒター閃石 (Kohn・Comeforo, 1955) に対して与えられているデータを参考にして格子定数を計算した結果,

$$a_0=9.91\text{\AA}, b_0=18.13\text{\AA}, c_0=5.28\text{\AA}, \beta=104.5^\circ$$

が得られた。また筆者らの試料により森本信男 (1968, 私信) が precession 法で求めた格子定数は

Table 3. X-ray diffraction data of kôzulite from Tanohata Mine, Iwate Prefecture.

hkl	d obs. (Å)	I/I ₁	Q obs.	Q calc.	d calc. (Å)
110	8.512	100	.0138	.0139	8.482
200	4.798	4	.0434	.0434	4.798
040	4.533	10	.0487	.0487	4.533
220	4.239	4	.0557	.0556	4.241
131	3.403	10	.0864	.0867	3.397
240	3.295	17	.0921	.0921	3.295
310	3.153	67	.1006	.1008	3.150
221	2.960	6	.1141	.1142	2.958
330	2.827	31	.1251	.1251	2.827
331	2.748	8	.1324	.1327	2.745
151	2.722	10	.1350	.1353	2.719
061	2.602	6	.1477	.1477	2.602
202	2.545	6	.1544	.1555	2.536
350	2.394	4	.1745	.1738	2.399
351	2.349	7	.1812	.1813	2.348
261	2.174	9	.2116	.2116	2.174
510	1.908	7	.2747	.2746	1.908
530	1.829	3	.2989	.2989	1.829
461	1.661	4	.3625	.3624	1.661
600	1.599	3	.3910	.3910	1.599
552	1.588	3	.3966	.3983	1.585
0, 12, 0	1.509	3	.4392	.4379	1.512
661	1.447	7	.4777	.4774	1.447

$$a=9.91\pm 0.02 \text{ \AA}, b=18.11\pm 0.04 \text{ \AA}, c=5.30\pm 0.02 \text{ \AA}, \beta=104.6^\circ$$

であって、粉末回折線より得た値は単結晶法で得られた値と極めて良い一致を示した。

本鉍は単斜晶系に属し、空間群 C2/m, Z=2 であり、アルカリ角閃石のそれと一致する。上述の格子定数を用いて各粉末回折線の指数配当が可能であるし、Q 値および面間距離の計算値も第 3 表に示されたようにそれぞれの観測値と良く一致する。

6. 加 熱 実 験

a. 示差熱分析および加熱重量変化

示差熱分析および加熱重量変化曲線は自記式示差熱天秤装置を用いて同時に記録させた。昇温率は 10°C/min、雰囲気は空気雰囲気 (log f_{O_2} -0.7) である。(第 5 図)

示差熱分析曲線は 850°C まで明瞭な吸発熱反応を示さず、895°C に極く小さな吸熱、948°C に顕著な吸熱ピークを有する。1,000°C 付近の顕著な吸熱反応は H₂O の完全な放出と角閃石構造の崩壊を反映するものであるが、先に報告した含ホウ素含マンガンエッケルマン閃石の 1,055°C および含マンガンカミントン閃石の 1,050°C (南部・谷田・北村

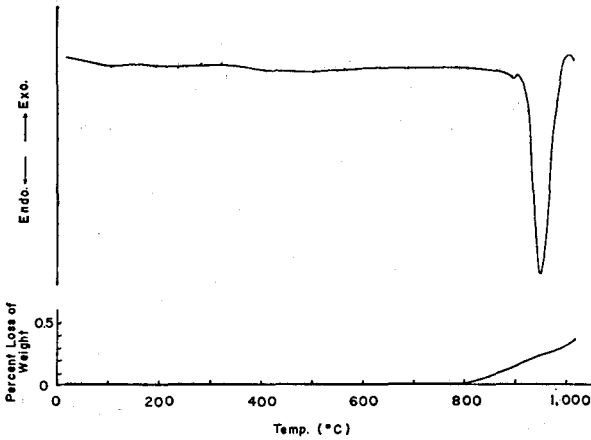


Fig. 5. Differential thermal analysis and thermal gravimetric analysis curves of kôzulite from the Tanohata Mine.

古村, 1968, 1969) に比べると, かなり低温で構造崩壊を生じる。

加熱重量変化は室温より 800°C まで変化なく, 800°C より 1,010°C の間で約 0.4% の減量をみる。先に報告した 2 種類の含マンガン角閃石では, 加熱重量変化曲線は含有される H_2O の放出状況をほぼ反映する変化を示したが, 本鉱の場合 MnO が大量に含まれているため, Mn^{+2} の酸化による増量と H_2O の放出による減量とが重複して, H_2O の放出状況は充分読み取れない。

b. 加熱による相変化

角閃石族鉱物の加熱実験は Kôzu・Yoshiki (1927), Kôzu・Yoshiki・Kani (1927), Barnes (1930), Wittels (1951, 1952), Tomita (1965), 山口 (1969), 筆者ら (南部・谷田・北村・古村, 1968, 1969) によって行なわれ, 加熱による相変化の状態が次第に明らかになりつつある。

第 4 表に斜津閃石の 890°C および 1,015°C 加熱産物の X 線粉末回折線を示した。これより, 890°C 加熱産物は角閃石構造を保持しているが, 面間距離が若干の変動を示し, 格子定数は

$$a_0=9.88 \text{ \AA}, b_0=18.04 \text{ \AA}, c_0=5.30 \text{ \AA}, \beta=104.1^\circ$$

となって, 結晶格子に僅かながら収縮を生じている。948°C における顕著な吸熱反応後の 1,015°C 加熱産物では, 角閃石構造は完全に崩壊し, ブラウン鉱の回折線のみが出現している。この分解生成物は従来報告されている角閃石のそれと異なるが, これについては後で詳細に述べる。なお, 焼成物は黒色ガラス状外観を呈し, 結晶相のほかにガラスを生じていることが明らかである。

Table 4. X-ray diffraction data of kōzulite heated at various temperature.

hkl	Room temp.		890°C		1,015°C	
	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
110	8.51	95	8.49	66		
200	4.80	4	4.79	3		
040	4.53	9	4.52	6		
220	4.24	4	4.23	6		
*					3.50	6
131	3.40	9	3.39	6		
240	3.29	15	3.28	15		
*					3.20	5
310	3.15	61	3.14	55		
*					3.00	8
221	2.960	5	2.946	5		
330	2.827	28	2.815	16		
331	2.748	8	2.745	3		
151, *	2.722	9	2.712	7	2.718	45
061	2.602	5	2.592	5		
202	2.545	5	2.548	4		
350	2.394	4	2.386	4		
*					2.359	7
351	2.349	6	2.341	4		
261	2.174	8	2.163	3		
*					2.144	8
510	1.908	6	1.897	3		
530	1.829	3	1.819	3		
461, *	1.661	5	1.651	5	1.659	17
600	1.599	3	1.591	5		
552	1.588	3				
*					1.538	5
0·12·0	1.509	3	1.503	3		
661	1.447	6	1.441	6		
*					1.419	8
*					1.412	7

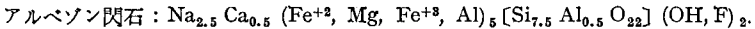
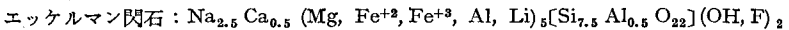
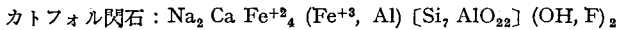
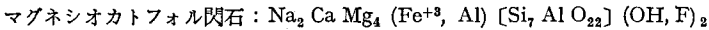
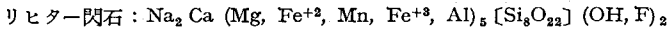
* Braunite

7. 考 察

a. 化学組成について

角閃石構造の空隙，すなわち A 位置が完全に（あるいはほぼ完全に）充填されているアルカリ角閃石はリヒター閃石，マグネシオカトフォル閃石，カトフォル閃石，エッケル

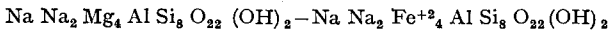
マン閃石、アルペゾン閃石などであり、Deer・Howie・Zussman (1962) によるとそれぞれつぎのような化学式が与えられている。



これらのうちで、リヒター閃石、エッケルマン閃石、アルペゾン閃石にはやゝ多量の MnO を含むものが報告されている (第5表)。神津閃石の化学式は上掲で明らかのように、エッケルマン閃石あるいはアルペゾン閃石の Fe⁺² および Mg の Mn⁺² による置換体と考えることが出来、明らかに新鉱物として取扱うべきものである。しかし、上述のようなエッケルマン閃石およびアルペゾン閃石との置換関係からは、本鉱をマンガンエッケルマン閃石 (manganekermannite) あるいはマンガンアルペゾン閃石 (manganarvedsonite) と呼んでも差支えない。

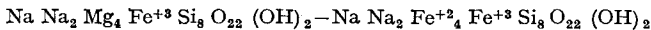
他方、角閃石族鉱物の合成実験が最近とくに活発に行なわれ、各端成分間の置換関係と物理的諸性質との関係が次第に明らかにされて来ている (Boyd, 1959; Coville・Ernst・Gilbert, 1966; Ernst, 1968) ことは周知のところである。たとえば Boyd (1959) は

エッケルマン閃石—フェロエッケルマン閃石:



および

アルペゾン閃石—フェロアルペゾン閃石:



の両系列を考え、Y 位置における Al⁺³ と Fe⁺³ の置換関係を重視し、Y 位置の3価陽イオンが Al⁺³ を主とするものをエッケルマン閃石、Fe⁺³ を主とするものをアルペゾン閃石と分類定義し、また Ernst (1968) もこれに近い考えを述べている。

この分類によると、神津閃石は Y 位置を占める2価陽イオンの大半が Mn⁺² により置換されたエッケルマン閃石—アルペゾン閃石系に属する角閃石であり、Mn がすべて2価の状態で存在していると仮定すると、わずかながら Fe⁺³ > Al であるので、本鉱をマンガンアルペゾン閃石と考えることが出来る。なお、本鉱は2価陽イオンが Mn+Mg=4.32 であって理想式の4.00を超過し、また3価陽イオンは Fe⁺³ と Al でありその合計は0.64であって理想式の1.00に充たない。これはつぎの理由によると思われる。すなわち、

(1) FeO (つまり Fe⁺²) は現在行なわれているケイ酸塩分析法のどの FeO 定量法によっても検出されなかった。これは FeO が欠除しているか、あっても現行方法では定量不可能な痕跡量であることを示す。

(2) MnO, Mn₂O₃ および MnO₂ (すなわち Mn⁺², Mn⁺³ および Mn⁺⁴) の分別定量は酸に不溶のケイ酸塩鉱物の場合、現在では不可能である。したがって、Σ Mn を定量し、一般に MnO として示される。本鉱の場合も、化学分析結果では MnO として記録し、これより Mn をすべて Mn⁺² の状態にあるとみなして化学式を計算したため、Y 位置における2価陽イオンに過剰を生じたものと考えられる。Mn の一部は3価あるいは4価の状態にあり、Y 位置の3価陽イオンを置換するものであろう。

Table 5. Chemical analyses of manganeseiferous alkali amphibole minerals.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	57.74	56.01	53.80	54.85	51.73	52.57	52.66	50.88	51.21
TiO ₂	tr.	—	0.10	0.41	0.21	0.18	0.60	0.78	1.62
Al ₂ O ₃	0.37	0.14	1.37	3.15	1.66	1.14	1.75	0.90	2.82
B ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	2.12	—
Fe ₂ O ₃	0.29	2.14	1.89	6.68	5.78	2.27	18.44	6.40	9.15
FeO	tr.	—	—	3.09					
MnO	2.40	5.81	8.69	7.43	12.64	11.99	2.55	12.14	7.69
MgO	23.67	20.99	18.45	14.03	14.21	13.95	6.29	11.99	11.31
CaO	9.01	8.29	5.43	1.43	5.30	2.46	7.80	2.55	3.91
BaO	—	—	0.30	—	—	—	—	0.00	—
Na ₂ O	3.14	3.69	5.63	6.48	5.71	7.27	7.29	7.25	8.97
K ₂ O	0.64	0.47	1.72	0.97	2.65	3.67	0.00	1.06	0.22
H ₂ O(+)	2.39	1.94	1.91	0.93	1.30	1.64	1.88	2.10	1.89
H ₂ O(-)	—	—	0.14	0.12	—	—	—	0.63	—
SO ₃	—	—	0.19	—	—	—	—	—	—
F	0.37	0.18	0.36	—	—	—	—	0.12	—
Cl	—	—	0.04	—	—	—	—	—	—
	100.02	99.66	99.83	99.57	101.19	102.09	100.12	99.70	99.76
O=F ₂ , Cl ₂	0.16	0.07	0.16	—	—	—	—	0.05	—
Total	99.86	99.59	99.67	99.57	101.19	102.09	100.12	99.65	99.79

Richterite

1. Långban, Sweden. (Sundius, 1945)
2. Långban, Sweden. (Sundius, 1946)
3. Långban, Sweden (Sundius, 1946)
4. Taguchi Mine, Aichi Prefecture, Japan. (Geol. Surv. Japan, 1963)

Riebeckrichterite

5. Noda-Tamagawa Mine, Iwate Prefecture, Japan (Yoshimura, 1952)
6. Noda-Tamagawa Mine, Iwate Prefecture, Japan (Yoshimura, 1952)

Ferrichterite (Chiklite)

7. Chikla, India. (Bilgrami, 1955)

Boron-manganeseiferous eckermannite

8. Noda-Tamagawa Mine, Iwate Prefecture, Japan. (Nambu-Tanida-Kitamura-Komura, 1968)

Manganarvedsonite (Juddite)

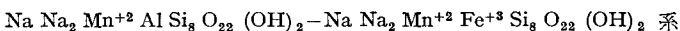
9. Chikla, India. (Bilgrami, 1955)

田野畑鉱山の黒色短柱状の結晶がアルカリ角閃石に属する新鉱物であることは既述によって明らかであろう。しかし、命名についてはこの鉱物と他のアルカリ角閃石の置換関係

を重視して、マンガンアルベゾン閃石またはマンガンエッケルマン閃石と呼ぶ立場と、全く新しい名称をつける立場とがある。これと同じような問題は他の系の鉱物についても同様であって、目下のところ研究者それぞれの考えで2つの命名法が適当に採用され、統一的な意見の一致をみていないが、全世界的立場で議論さるべき問題である。田野畑鉱山産鉱物については筆者らは後者の立場で新名称を与えたが、たとえば H. J. Kisch (1968, pers. com.) は前者の立場をとっている。

マンガンアルカリ角閃石の分類整理を行なう上で、他の一つの困難な問題はマンガン原子価の決定である。天然産鉱物に含まれているマンガンは2価、3価および4価のいずれかの原子価を有することが知られているが、ケイ酸塩鉱物についてはまだ分別定量法が確立されていない。しかし、Kisch は本鉱に含まれるマンガンの一部が Mn^{+3} である可能性のあることを指摘し、これが Y 位置における3価陽イオン Fe^{+3} を置換するとして、本鉱をマンガンアルベゾン閃石と呼ぶことを強調しているが、マンガンがはたして Mn^{+3} であるのかどうか問題である。酸可溶の鉱物ではマンガンの分別定量法がほぼ確立 (Fyfe, 1951; 渡辺, 1960) され、ブラウン鉱 ($(Mn, Si)_2O_3$; 渡辺, 1960; 南部・石井・谷田 1964) および γ - Mn_2O_3 (Fyfe, 1951) に Mn^{+3} が含まれていることが明らかにされているが、天然および人工の鉱物でマンガンが3価の状態にある場合はかなり限られていることが知られている。すなわち、本鉱の場合、屈折率がかなり高く、複屈折も大であり、さらに黄褐一帯赤褐一暗褐の暗色系統の強い多色性を示すこと、酸可溶鉱物の分析結果から、マンガンが3価として含まれている場合は意外に限られていることなどを考慮すると、マンガンの一部は Kisch が述べているように Mn^{+3} としてではなくて、むしろ Mn^{+4} として存在し、近似のイオン半径*を有する Al の一部を置換している可能性が高い。この場合 $Al + Mn^{+4} > Fe^{+3}$ となり、置換関係を重視した命名法に従えば、本鉱はマンガンエッケルマン閃石となろう。要するに、既に述べて来たように、ケイ酸塩鉱物ではマンガンの分別定量が不可能であるため、Mn と Fe^{+3} 、Al などの置換関係についてはすべて推測しか出来ず、立入った議論をなし得ないのは当然である**。

いま、アルカリ角閃石の Y 位置の Mn^{+2} 置換鉱物において、エッケルマン閃石—アルベゾン閃石系と同様な固溶関係が成立すると考えると、



が考えられ、神津閃石は両端成分のほぼ中間に位置する。しかも、この二元系が完全固溶系列をなすと仮定し、50% のところで2つにわけると命名方式を採用すると、Mn が Fe^{+3} および Al のいずれを置換するか決定出来ない現状においては、本鉱は僅かながら $Fe^{+3} > Al$ であるので、神津閃石は上記二元系の右半分として定義することが出来る。また、Y 位置のマンガン置換鉱物としては、以上の外に $Na Na_2 Mn^{+2} Mn^{+4} Si_3 O_{22} (OH)_2$, $Na Na_2 Mn^{+2} Mn^{+3} Si_3 O_{22} (OH)_2$ などの端成分も考えられ、今後、かかる組成のものが天然に鉱物として産する可能性がある。

b. 熱的性質について

神津閃石の示差熱分析曲線は第5図にみられるように 948°C に角閃石構造の崩壊を

* イオン半径は Mn^{+3} 0.70, Mn^{+4} 0.52, Fe^{+3} 0.67, Al 0.57Å である。

** 筆者らの試料について、森本教授が目下精密結晶構造を研究中であるので、この問題について重要な資料が得られるであろう。

Table 6. Comparison of thermal behaviours of kôzulite, boron-manganiferous eckermannite and manganooan cummingtonite.

		Kôzulite*	Boron-** manganiferous eckermannite	Manganooan*** cummingtonite
Strongest endothermic peak of D. T. A. curve		948°C	1,055°C	1,050°C
Loss of weight	100°C	0 %	0 %	0 %
	600	0	0	0.5
	800	0	0.8	0.3
	900	0.1	0.2	0.3
	1,000	0.2	0.3	0.5
	>1,000	0.1	0.9	0.8
total		0.4	2.2	2.4
Total H ₂ O		2.16%	2.73%	2.62%
Products of structural disintegration		Braunite	Clinopyroxene	Clinopyroxene
		Glass	Jacobsite	Jacobsite
		Water	Glass Water	Glass Water

* Tanohata Mine, Iwate Prefecture, Japan.

** Noda-Tamgawa Mine, Iwate Prefecture, Japan (Nambu-Tanida-Kitamura-Komura, 1968).

*** Noda-Tamagawa Mine, Iwate Prefecture, Japan (Nambu-Tanida Kitamura-Komura, 1969).

反映する顕著な吸熱ピークを有し、また加熱減量曲線は 800°C より 1,010°C まで 0.4% の重量減を示す。これら熱的性質を先に筆者らの報告した野田玉川鉍山産含ホウ素含マンガンエッケルマン閃石および含マンガンカミントン閃石の熱的性質 (南部・谷田・北村・古村, 1968, 1969) と共に第 6 表に示した。これより、本鉍の熱的諸性質には野田玉川鉍山産 2 試料とはかなりの相異がみられる。すなわち、

(1) 本鉍の顕著な吸熱反応の温度は野田玉川鉍山産の両角閃石と比べて約 100°C 低い。これは後者が Mg に比較的富む種類のものであるのに対し、本鉍は Mg に乏しく、Mn⁺² を主とするものであるためと考えられる。たとえばマグネシオリーベック閃石 (oNa₂ Mg₃ Fe⁺³₂ Si₈ O₂₂ (OH)₂) とリーベック閃石 (oNa₂ Fe⁺²₃ Fe⁺³₂ Si₈ O₂₂ (OH)₂) の場合、前者は logf_{O₂}-5 で約 930°C, logf_{O₂}-17.5 で約 880°C まで安定 (Ernst, 1960) であるのに対し、後者は logf_{O₂}-5 では 500°C で完全に安定領域がなく、logf_{O₂}-17.5 では約 520°C まで安定 (Ernst, 1962) などが知られている。この相平衡実験は 2,000 bars fluid pressure 下で行なわれたものであり、Mn⁺² を相当量含む試料について、空気雰囲気 (logf_{O₂}-0.7) で昇温率 10°C/min で行なった筆者らの実験結果に直接適用するこ

とは出来ないが、少なくとも雰囲気の変化に対して安定であり、かつ高温まで安定な Mg をかなりの量含む野田玉川鉍山産の角閃石は、Mg に乏しく Mn^{+2} を主成分とする神津閃石よりも、高い酸素分圧および高温で安定であると考えられる。つまり、本鉍では Mn^{+2} の Mn^{+3} (あるいは Mn^{+4}) への急激な酸化により、すでに 900°C 付近で結晶構造の維持が困難になったものであろう。

(2) 野田玉川鉍山産の 2 試料の加熱減量曲線は 3 段階の減量を示し、かつ、ほぼ脱水の状況を表現するものであった。しかし、本鉍は 800°C より減量ははじまるものの、 $1,010^{\circ}\text{C}$ における最終加熱物での全減量は 0.4% にすぎない。これは多量に含まれる Mn^{+2} の Mn^{+3} (あるいは Mn^{+4}) への酸化に伴う吸酸素反応による重量増と、 H_2O の放出による重量減が相殺された結果であると考えられる。いま、マンガンがすべて MnO の形で存在し、これが完全に Mn_2O_4 になったとして補正すると、全減量は 2.5% となり、化学分析より定量された $\Sigma \text{H}_2\text{O}$ 2.16% に近い値をとる。ただし、マンガンの一部は Mn_2O_3 あるいは MnO_2 の形で存在する可能性が大であることから、もし分別定量が可能であれば、全減量補正值と $\Sigma \text{H}_2\text{O}$ の値はより近似のものとなろう。すなわち、本鉍の加熱減量曲線は多量に含まれるマンガン分の影響を強く受けていると云える。

(3) 角閃石族鉍物の加熱分解生成物は Mn に乏しいものにあつては単斜輝石、赤鉄鉍、クリストバライト、ガラスなどであり、Ca に富む種では斜長石、また Mg を多量に含むものでは斜方輝石の生成が報告されており (Wittels, 1952), 第 6 表に示したように Mn を相当量含む野田玉川鉍山産の試料では単斜輝石、ヤコブス鉍およびガラスであるが、本鉍のように著しく Mn に富む角閃石では、単斜輝石は出現せず、ブラウン鉍とガラスの生成が認められた。

上述のように、本鉍の $1,010^{\circ}\text{C}$ 加熱分解生成物の結晶相はブラウン鉍 ($(\text{Mn}, \text{Si})_2\text{O}_3$) より成る。しかし、ブラウン鉍はその X 線の性質がピクスビ鉍 ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) に近似し、むしろ結晶相はピクスビ鉍ではないかとの指摘 (Fleischer, 1968, pers. com.) もある。空気雰囲気下で行なった SiO_2 -酸化マンガン系 (Muan, 1959) および酸化鉄-酸化マンガン系 (Muan・Sômiya, 1962) の合成実験によると、 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ はブラウン鉍側で max. 40% まで SiO_2 を固溶し、またピクスビ鉍側では max. 62% まで Fe_2O_3 を固溶しうることが知られている。いま、ピクスビ鉍の生成を考えてみると、第 2 表の化学分析値より明らかなように、 MnO の含量に比して、固溶が考えられる Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO などの量は著しく少なく、 Mn_2O_3 が 80% 以上を占めるピクスビ鉍を生成するものと考えられる。Muan・Sômiya (1962) の酸化鉄-酸化マンガン系状態図では、80% Mn_2O_3 の組成のものは $1,000^{\circ}\text{C}$ においてすでにピクスビ鉍は消滅し、ハウスマン鉍とマンガスピネルの両者が安定である。一方、ブラウン鉍が生成したと考えた場合、全 Mn と SiO_2 のすべてが生成反応にあずかったとして Muan (1959) の SiO_2 -酸化マンガン系状態図を適用すると、 SiO_2 を約 60% 含む組成に相当し、 $1,000^{\circ}\text{C}$ では SiO_2 を約 38% 含むブラウン鉍とトリジマイトから成る領域に入る。以上の事実および本鉍の $1,010^{\circ}\text{C}$ 加熱産物がガラスを伴ない、過剰の SiO_2 がガラスの構成成分として含まれているとすれば、結晶相はピクスビ鉍とするよりも、むしろブラウン鉍と考える方がより妥当であると思われる。

8. 要 約

田野畑鉍山のマンガン鉍床はジュラ紀のチャート中に賦存する層状ケイ酸マンガン鉍床で、鉍床は母岩と共に花崗閃緑岩の貫入によって強い変成作用をうけている。この鉍石中に変成鉍物の一つとして産するマンガンアルカリ角閃石は、エッケルマン閃石—アルペゾン閃石系の Y 位置が、ほぼ全部マンガンによって置換されている新鉍物であることが明らかとなったので、これを神津閃石 (Kôzulate) と命名した。

謝辞：本研究を実施するにあたり、神津閃石の命名、その他について種々御教示いただいた IMA 新鉍物および鉍物名委員会国内委員会の各位、とくに桜井欽一・加藤 昭両博士、IMA 新鉍物および鉍物名委員会委員長 M. Fleischer 博士、IMA 角閃石分科委員会委員 H. Kisch 博士らに深謝する次第である。大阪大学森本信男教授は神津閃石の結晶構造のデータを提供され、また新鉍業開発 (株) 野田玉川鉍業所大橋省三所長、仁尾正文課長、古村民司氏および岩手県鉍産課熊谷 進氏らは試料採取に御援助を賜った。以上の方々に厚く御礼申しあげる。

引 用 文 献

- Barnes, V. (1930), Change in hornblende at about 800°C, *Am. Mineral.*, **15**, 393~417.
- Birgrami, S.A. (1955), Manganese amphiboles from Chikla, Bhandara district, India, *Mineral. Mag.*, **20**, 633~644.
- Boyd, F.R. (1959), Hydrothermal investigation of amphiboles: Researchs in Geochemistry, edited by P.H. Abelson, John Wiley and Sons.
- Colville, P.A., Ernst, W.G. and Gilbert, M.C. (1966), Relationships between cell parameters and chemical compositions of monoclinic amphiboles. *Am. Mineral.*, **51**, 1727~1754.
- 地質調査所 (1963), 地質調査所化学分析成果表Ⅱ, 地調報告 第202号.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1962), *Rock-Forming Minerals*, vol. 2, Chain Silicate, Longmans.
- Ernst, W.G. (1960), Stability relations of magnesioriebeckite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **19**, 10~40.
- (1962), Synthesis, stability relations and occurrence of riebeckite and riebeckite-arfvedsonite solid solutions, *Jour. Geol.*, **70**, 689~736.
- (1968). *Amphiboles: Minerals, Rocks and Inorganic Materials*, vol. 1, edited by W. von Engelhardt, T. Hahn, R. Roy, J.W. Winchester and P.J. Wyllie, Springer-Verlag.
- Fyfe, W.S. (1951), Determination of trivalent and tetravalent manganese, *Anal. Chem.*, **23**, 174~175.
- Kohn, J.A. and Comeforo, J.E. (1955), Synthetic asbestos investigations II, X-ray and other data on synthetic fluor-richichterite, edenite, and-boron edenite, *Am. Mineral.*, **40**, 410~421.
- Kôzu, S. and Yoshiki, B. (1927), The dissociation temperature, of brown hornblende and its rapid expansion at this temperature, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, ser. III, **2**, 107~117.
- Kôzu, S., Yoshiki, B. and Kani, K. (1927), Note on the study of the trans-

formation of common hornblende into basaltic hornblende at 750°C, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., ser. III, **2**, 143~159.

Muan, A. (1959), Phase equilibria in the system manganese oxide-SiO₂ in air, Am. Jour. Sci., **257**, 297~315.

Muan, A. and Sômiya, S. (1962), The system iron oxide-manganese oxide in air, Am. Jour. Sci., **260**, 230~240.

Nagashima, K., Codell, M. and Fujiwara, S. (1964), The volumetric determination of manganese in ore, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 780~782.

南部松夫 (1959), 北上山地の二, 三のマガン鉱床の鉱石について, 岩手県.

南部松夫・谷田勝俊・北村 強・古村民司 (1968), 東北地方産ケイ酸 マンガン 鉱の 鉱物学的研究 (第4報), 岩手県野田玉川鉱山産含ホウ素含マンガン エッケルマン 閃石について, 選研彙, **24**, 1~12.

—————, —————, —————, —————, (1969), 東北地方産ケイ酸マンガン 鉱の 鉱物学的研究 (第5報), 岩手県野田玉川鉱山産含 マンガンカミント 閃石について, 選研彙, **25**, 21~33.

南部松夫・谷田勝俊・熊谷 進 (1969), 北上山地のマンガン鉱床 I, 岩手県.

大森啓一・今野 弘 (1961), 新鉱物神津石 (Kozuite), 含 イットリウム 磷灰石, 鉱物誌, **5**, 348 (演題のみ).

Omori, K. and Konno, H. (1962), A new yttrian apatite enclosed in quartz from Naegi, Gifu Prefecture, Japan, Am. Mineral., **47**, 1191~1195.

杉本幹博 (1968), 北部北上山地, 岩手県東海岸の中生界の層位学的研究, 東北大地質古生物教室修論 (手記).

Sundius, N. (1945), The position of the richterite in the amphibole group. Geol. För. Förh. Stockholm, **67**, 266~270.

————— (1946), The classification of the hornblendes and the solid solution relations in amphibole group, Arsbok Sveriges Geol. Undersök., **40**, 1~36.

Tomita, K. (1965), Study on oxyhornblende, Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, ser. B, **32**, 47~87.

Wittels, M. (1951), Structural transformations in amphiboles at elevated temperatures, Am. Mineral., **36**, 851~858.

————— (1952), The structural disintegration of some amphiboles, Am. Mineral., **37**, 28~36.

渡辺四郎 (1960), マンガン 鉱石および還元マンガン 鉱石中の各種元素の形態別定量法の研究 (第7報), マンガン 鉱石および還元マンガン 鉱石中の三価および四価の酸化マンガンの定量法, 金属誌, **24**, 409~413.

山口佳昭 (1969), 角閃石の加熱変化に関する実験的研究, 岩鉱, **61**, 158~167.

吉村豊文 (1967), 日本のマンガン 鉱床補遺 前篇, 吉村豊文教授記念事業会.