

論 説

熊本県市俣鉱山産ベメント石と
ピロックスマンガン石*

Bementite and Pyroxmangite from the Ichinomata
Mine, Kumamoto Prefecture

吉村 豊文** (Toyofumi Yoshimura)

白水 晴雄†* (Haruo Shirozu)

広渡 文利*** (Fumitoshi Hirowatari)

1. 市俣 鉱 山

熊本県八代郡上松求麻村市俣(イチノマタ)部落の東方約1.5km、海拔600mの付近に見られるマンガン鉱床を稼行するのを市俣鉱山と呼んでいる。市俣部落の東方約600mにもマンガン鉱床があり、同一鉱区に含まれているが、この方は肥後鉱山として稼行されたことがある。鉱床は何れも千枚珪岩(厚さ数cmの chert 質珪岩と薄い粘板岩の互層)中に胚胎した不規則な形状をもつマンガン鉱床で、露頭附近は酸化鉱石よりなるが、下底はどの場所もすぐに炭酸マンガン質および珪酸マンガン質の鉱石に移つて行く。大体に微粒のリュウマンガン鉱およびテウコレート鉱とデブロ石を主とする真名子型の鉱石よりなるが、鉱床の東端に近く、鉱体が急に肥大すると共に非常に珪質となり、本文に記述しようとする種々の珪酸マンガン鉱を産するようになる。

鉱床は東端において小溪を境として石灰岩に接している。その境界は恐らく断層であろうが、鉱床が東端に近づくに従つて急に大鉱床となり、かつ珪

* 本報文の大意は日本鉱物学会(東京1957年6月)に於いて講演

** 九州大学理学部地質学教室

*** 地質調査所鉱床部鉱石課

質の鉱石になることは、その先に石灰岩が存在することと重要な関係をもつと想像している。

本鉱山の珪質の鉱石は、次の3つの部分よりなる。

a 含マンガン角石質セキエイ

極めて低品位である。部分的に多少透明感があるが、大体に不透明である。ベメント石やビロックスマンガン石を混えるために褐色、桃色等を呈することもある。

b 鱗節鉱

褐色乃至帯紫褐色で、明るい淡い色のものから、暗い濃色のものまで色々ある。半透明でガラス光沢を帯びることがあり鱗節に似ている。一般に鱗節鉱は穴内型と吉村⁶⁾の呼ぶマンガン鉱石の主成分である。然しその他の鉱床にも見られ、何れも主として本文に述べるベメント石よりなるのであろうことは従来も考えていた。

市俣鉱山の鱗節鉱は角石質セキエイに接しそれと混じて産する。時に白色又は桃色のリョウマンガン鉱を混えている。時には灰色又は灰緑色を呈する高品位の炭マンと混じ、或いは縞状に交互に重なり合つて産する例もある。このものは鉱石としても Mn 35%前後で良質の鉱石である。灰緑色を呈するのは微粒のテフロ石を混入するためであらう。

上述の如く鱗節鉱は穴内型鉱床の特徴としている鉱石である。従つて市俣鉱床もその東端の部分は真名子型の上に穴内型の特徴を兼ね具えているものと云つてよいであらう。真名子型と穴内型は吉村⁷⁾の分類では、マンガン鉱床としては何れも中圧中温の成因に属し、両者の性質を兼ね具えた鉱床は実例が多いのである。

鱗節鉱を檢鏡するに、次の3種に大別出来る。

(i) 鏡下に淡黄色時に僅かに淡緑黄色を帯び、複屈折の非常に低い ($\gamma-a=0.001\sim0.003$) 極く微粒の鉱物よりなる部分。

(ii) 淡黄色乃至淡褐色を呈し、複屈折も多少大きくなり ($\gamma-a=0.005\sim0.01$) 粒度も若干大きくなつてゐるもの。

(iii) 鏡下に黄金色乃至褐色を呈し、強い複屈折を示し ($\gamma-a=0.02\sim0.04$) 鉱物の粒度も稍大きく径 $0.1\sim0.01\text{mm}$ 程度のものが多い。然し極めて

薄い集片状をなし、それらが平行に近く重なり合い、リョクデイ石類によく見る様な密集合をしているので、各鉱物粒を見分けることが出来ないもの。

(i) の類は肉眼では淡色で透明感の強いもので介殻状断口がよく現われ、

断面に於ける光沢もガラス状に近い。(iii)に類するものは、濃褐色時に黒色に近く、不透明で光沢も弱い。鉱石の一枚の薄片に於いてさえ、3種類共に認められることが少なくない。市俣鉱山に於いては特に上述の(i)の類の鱗節鉱が多量に且つよくまとまつて産し、径1cmに及ぶ部分が全く(i)の類の淡色半透明な鱗節鉱である標本が得られた。このような例は最初の経験であるので、特に研究を行つたところ、ベメント石のみよりなると推定出来たのでここに報告することにした。(iii)とした濃色不透明なものは、他の鉱山では多量に産する例がある。然し或場合にはベメント石ではなくてganophylliteであることを見出している。今後更に究明して報告したい。バラキ石の生成時期より前に生成したものに(i)に述べた性質の鉱物多く、バラキ石より後期に生成したものに(iii)に類する例が多い。ganophylliteであつた場合もその例である。大体に生成時代の点で(i)→(iii)の順序は何れの場合にも認められるが(i)と(iii)の間にバラキ石の時代が常に挟まれるかどうかは未だ疑問である。

ベメント石とganophylliteは後者が主成分として Al_2O_3 を含むこと、屈折率が低いことおよびX線粉末写真の差によつて区別出来るが、肉眼的に或いは顕微鏡下では区別し難いことが多い。鱗節鉱の如く緻密塊状で産するものと、鱗片状をなすものと、二様の産状のある点もベメント石とganophylliteの両者に共通な様である。

穴内鉱山・大洲鉱山に産するganophylliteについて筆者等¹⁰⁾が報告した際に言及した様に、ganophylliteおよびそれに類似する数種の鉱物については分類上色々な疑義があり、ganophylliteという名称は範囲の広いgroup nameとして使用したい様に思う。ベメント石についても同様なものではあるまいか。我国のマンガン鉱床には、この種の鉱物の多数の産地が判明しているので今後更に検討したい。

○ バラキ石

市俣鉱山では微粒淡桃色バラキ石が角石質ゼキエイやアヅキ炭マンに混じて産する他に、上記鱗節鉱と縞状配列をして細い繊維状をしたバラキ石が見られる。大体平行し、時に放射状に集って産す。稀に巾5mm位の部分がこの種の繊維状バラキ石のみよりなることを見出し研究を行つた。その結果は次に述べる如くビロックスマンガン石型であつたので、ここに報告する。

繊維状バラキ石については類似の形状を示し、高知県柿又鉱山の鉄マン鉱石中に脈状をなして産するものを以前に報告した。広渡・吉村。¹⁾淡桃紅

を呈し、 $\text{CaO}=8.28\%$ に達するものでバスタム石質バラキ石と呼ぶべきであると述べたが、X線粉末法ではピロックスマンガン石型ではなかった。

2. ベメント石 (bementite)

a 物理性 上記の鯉節鉱のうち、比較的淡色で、帯黄褐色半透明のものが殆ど monomineralic にこの鉱物よりなる。緻密塊状であるため硬度が測定出来る。

$$H = 5\frac{1}{2}$$

径1cm程度の塊で殆ど夾雑物を含まず、裂目も入っていない試料が得られるので、天秤により直接に比重を測定した。 $d=3.13$

破砕し純粋なものを拾つてピクノメーターにより測定した比重は、 $d=3.03$ であった。

顕微鏡下で辛うじて分別出来る程度の微小な結晶片が不規則に密集して産するので、浸液法により次の結果を得た。光学方位を認定出来ないので近似値と見て α' , γ' とした。

Table 1.

X-ray powder data of bementite from the Ichinomata mine. (Camera radius 57.1 mm).

hkl	d (Å)	I
001	7.28	10
002	3.63	6
130, 201	2.81	7
131, 202	2.51	9
132, 201	2.37	1
132, 203	2.10	4
133, 202	1.97	1
310, 312	1.80	$\frac{1}{2}$
133, 204	1.73	1
060, 331	1.634	5
061, 330, 332	1.595	3
	1.493	$<\frac{1}{2}$
	1.446	$<\frac{1}{2}$
	1.412	$\frac{1}{2}$
	1.368	2

$$\alpha' = 1.631$$

$$\gamma' = 1.633$$

$$\gamma' - \alpha' = 0.002$$

Table 2 に附記する如く、

従来報告にある光学性とはかなり差がある。

b X線粉末写真 本鉱物の

X線粉末写真を、鉄対陰極、半

径57.8mmのカメラで撮影し

た結果は Table I 及び Fig. 1

(3) の如くで、前に報告し

た、徳沢鉱山産ベメント石

(2) と良く一致し、Smither-

ingale¹⁾ による Apex Claim

産ベメント石 (1) と主要

廻折線はほぼ一致する。

市俣ベメント石の廻折線は

徳沢ベメント石と同程度に

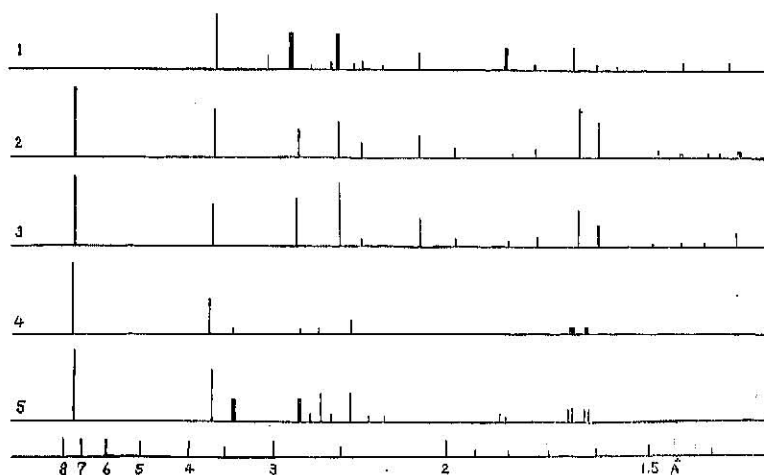


Fig. 1. X-ray powder diagrams of bementite.

- (1) Apex Claim (Smitheringale⁵) (2) Tokusawa mine (3) Ichinomata mine
 (4) Kuminiyama mine (5) Trotter mine, Franklin Furnace.
 (2~5, photographed with a camera of 57.3mm radius)

broad であるが, back ground は多少 clear である。cell dimension は徳沢ベメント石と同様に解釈して, $a=b\sqrt{3}$, $b=9.8\text{\AA}$, $c=7.5\text{\AA}$, $\beta=104.6^\circ$ となる。これらは, 前にも述べたように, 1-layer monoclinic cell を持つベメント石と考えられるが, ベメント石の original locality である Trotter mine (Franklin) に産するベメント石はこれらとは外観が異り, ウンモ状結晶をなし, 岡本要八郎講師の御好意により入手出来た試料の X 線写真は Fig. 1 (5) の如くで上記 3 試料とはかなり異った粉末線を与える。日本の各地のマンガン鉱床に産するベメント石は, 市俣・徳沢ベメント石と同様なものが多い様であるが, 高知県国見山鉱山の鉄マンガン石を貫く方解石脈に伴う鱗片状試料の粉末線 (4) は Trotter bementite に酷似する。これについての詳細は別の機会に報告したい。

c 示差熱分析 市俣ベメント石とともに, 徳沢ベメント石・高知県穴内鉱山産經節鉱 (ベメント石とブラウン鉱を主成分とする) についても示差熱分析を行った。その結果は Fig. 2 の如くである。ベメント石の熱分析曲線はまだ発表されたものがなく, 今回のデーターは, serpentine 或いはカオリンに類似した構造の鉱物としては極めて複雑な曲線であり, 問題が

Fig. 2. Differential thermal analysis curves of bementite

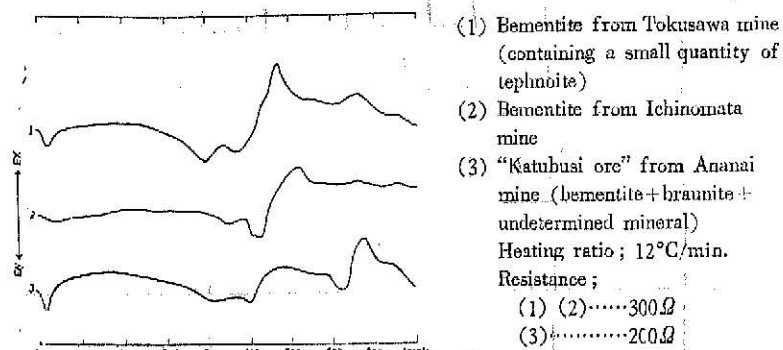


Table 2. Chemical composition and physical properties of bementite.

	1	2	3	4	5
	wt%				
SiO ₂	35.55	31.09	38.36	39.00	39.92
TiO ₂	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	1.74	2.55	0.96	—	1.32
Fe ₂ O ₃	—	0.10	0.71	—	—
PbO	1.06	1.47	4.94	(3.75)	4.15
MnO	47.00	50.75	39.22	42.12	41.58
O	—	0.30	—	—	—
CaO	1.25	1.13	0.62	—	0.40
MgO	3.76	1.65	3.35	3.83	4.46
H ₂ O ⁺	8.68	8.19	8.61	8.44	7.90
H ₂ O ⁻	1.41	2.29	—	—	—
			ZnO 2.93	ZnO 2.86	—
	100.45	99.52	99.70	(100.00)	100.22
d	3.03	2.60	—	2.981	3.106
μ (at 1.634)	—	1.62	1.624	—	—
μ (at 1.633)	—	1.65	1.650	—	—

(1) Ichinomata mine; Analyst, Hirowatari

(2) Tokusawa mine, the same above; Shirozu and Hirowatari (1955)¹⁾

(3) Trotter Mine, Franklin Furnace, N. J.; G. Steiger Analysis; Ch. Palache, Zs. Kr., 47, 581 (1910)

(4) Trotter Mine, Franklin Furnace, N. J.; G. A. Koning; Proc. Acad. Philad., 310 (1887)

(5) Olympic Range, Washington; G. Steiger; J. T. Pordlee, E. S. Larsen and G. Steiger; J. Wash. Acad. Sci., 11, 25 (1921)

くないが、多くの peak は Mn が主成分として含まれる為と考えられ、今後検討すべき、データとしてここに掲載する。

d 化学成分 化学分析には好適な試料であるから、上述の物理性をもつそのものの化学成分を知り得た。広渡の得た分析結果を Table 2 の 1 に示す。

(O, OH) を 16 として計算すれば

(Ca, Mg, Mn, Fe) 5.06 (Si, Al) 3.99 O 9.86 (OH) 6.14

(O, OH) を 18 として計算すれば

(Ca, Mg, Mn, Fe) 5.91 (Si, Al) 4.25 (O, OH) 18

Mn₅ Si₄ O₁₈

(OH)₆ とした従来の化学式が大略適合すると考えてよい。

e 他産地のベメント石との比較 我国のマングン鉱床にベメント石を産し、或種の場合には重要な成分であろうことは再三記述した。吉村³⁾。その後筆者等が福島県のマングン鉱山を調査したとき耶麻郡の徳沢鉱山に於いて加蘇型鉱石を切る細脈状をなして産するベメント石を見出し、報告した。白水、広渡⁴⁾。このベメント石は褐色不透明で複屈折大、非常に細かい葉片状で

Table 3. Essentials of X-ray powder data of pyroxmangite and rhodonite. (Camera radius ; 28.65mm).

第3図における符号	d (Å)	ピロックス マンガン石	バラキ石
A	2.75附近	欠	強い線あり
B	2.70 - 2.45間	かなり強い数本の線あり	弱い数本の線あり
C	2.20附近と2.17附近とのかなり強い線の間隔	狭い(θの差約0.4°)合して幅広い線になることあり	広い(θの差約0.6°)一般に2本の線に分離
D	1.48附近と1.42附近とのかなり強い線の間隔	広い(θの差約2.4°)	狭い(θの差約1.6°)

ある。上述の区分では (ii) に含まれる。

3. ピロックスマンガン石 (pyroxmangite)

i) 市俣鉱石の珪質な部分は細粒緻密で淡紅色を呈し、外見上は通常真名子型炭酸マンガン鉱に伴う微粒バラキ石と称しているものと何等異らない。ただ鏡下に見ると繊維状の部分があり、それが放射状に集合しているところもあるので、委しく吟味したところ、ピロックスマンガン石と呼ぶのが

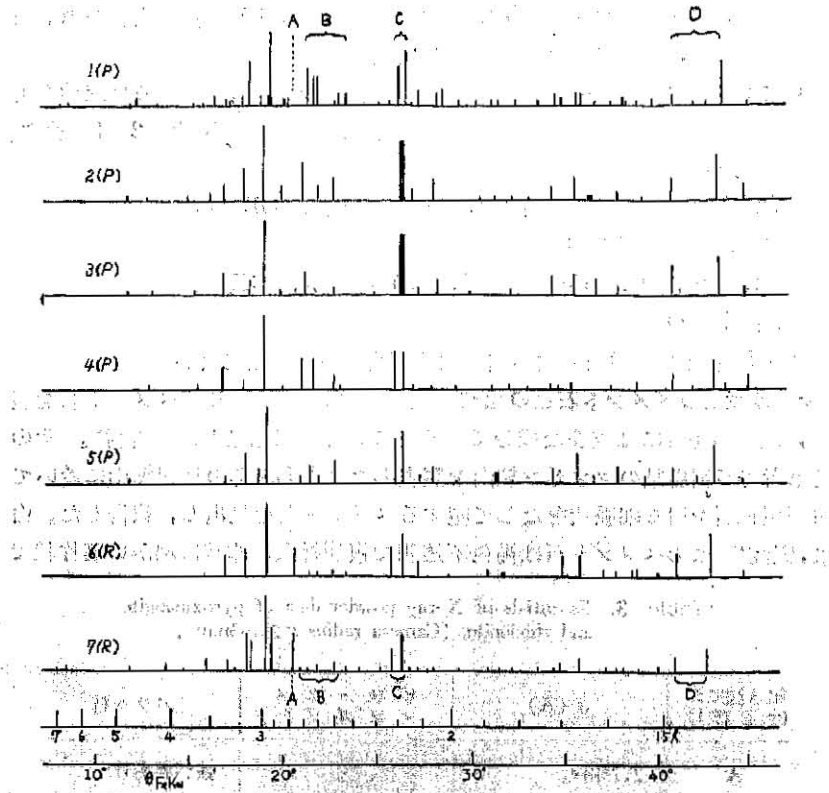


Fig. 3 X-ray powder diagrams of Pyroxmangite and Rhodonite.

- (1) Pyroxmangite from Iva, Anderson Co. (After Lee²⁾)
- (2) Pyroxmangite from Ooro. (3) Pyroxmangite from Mitajchi.
- (4) Pyroxmangite from Ichinomata mine. (5) Pyroxmangite from Chizu mine.
- (6) Rhodonite from Chizu mine. (7) Rhodonite from Kase mine (After Lee²⁾).

であることを知った。但しバラキ石を範囲の広い鉄物名としピロックスマンガン石がその中に包含される様に解釈する考え方があるとすればその方が妥当かと思う。

ii) 物理性 淡紅色緻密で、顕微鏡下で細く粒を弁別出来る程度のものが多い。硬度 6, 比重 $d = 3.26$ (ピクノメータ法)

$$\text{屈折率 } n = 1.717 \pm 0.005$$

$$r = 1.732 \pm 0.005$$

$$r - n = 0.015$$

Table 4. Chemical composition and optical constants of Pyroxmangite.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO	50.64	45.74	47.56	47.14	45.47	47.44	47.33	46.40	43.34
TiO ₂	tr	Nil	Nil	—	Nil	0.66	tr	tr	—
Al ₂ O ₃	0.00	tr	0.37	2.38	—	—	6.21	tr	1.02
Fe ₂ O ₃	0.68	tr	0.29	—	1.50	1.45	3.69	4.65	
FeO	—	0.39	1.28	28.34	20.91	15.02	12.50	11.08	17.94
MnO	40.91	52.42	45.53	20.63	27.06	28.25	29.22	29.98	33.96
CaO	3.60	0.46	0.68	1.88	2.62	3.00	2.21	2.24	1.57
MgO	0.37	0.68	0.84	—	2.14	4.56	3.92	3.74	1.54
		Na ₂ O } 0.05	ZnO 0.23					K ₂ O 1.21	
		K ₂ O }						Na ₂ O 0.36	
H ₂ O ⁺	2.53	0.13	0.49	0.33	0.32	—	0.54	0.30	0.37
H ₂ O ⁻	1.00	0.19					0.23		0.06
total	99.78	100.06	100.27	100.70	100.02	100.38	99.85	99.96	99.80
α	1.717±0.005	1.732±0.004	1.728±0.004	1.748	1.737	1.732	1.746		
β	—	1.736±0.004	1.732±0.004	1.750	1.740	1.735			
γ	$\gamma=1.732$	1.751±0.004	1.746±0.004	1.764	1.754	1.750	1.763		
$\gamma-\alpha$	0.015	0.019±0.004	0.018	0.016	0.017	0.018	0.017		
2V	40°±	44°	41°~42°	37°	39°	41°	40°		
S.G.	3.26	3.69±0.01	3.61	3.80	3.66	3.63	3.56		

1. Ichinomata mine ; analyst Hirowatari 2. Ajiro mine ; analyst W. H. Herdsman (after D. Lee²⁾) (1955)3. Kinko mine ; analyst W. H. Herdsman (after D. Lee²⁾) (1955) 4. Iva, S. Carolina ; analyst W. Bradley (after Eord & Bradley) (1913) 5. Idaho ; analyst E. Henderson (after Henderson & Glass) (1936)

6. Inverness-shire, Scotland; analyst H. Bennett (after Tilloy) (1937) 7. Mitaichi, Iwate Pref. : analyst Hasegawa (after Oomori & Hasegawa) (1937) 8. Mitaichi, Iwate Pref. : analyst Nagashima (1954)

9. Ooro, Kyoto Pref. (after Takubo)



鏡下にはバラキ石に比して屈折率、複屈折、共に低い様に見えるが、これは細粒であることにも原因があるろう。

iii) X線粉末写真 本鉾物がX線的に最近問題になっているピロックスマンガン石・バラキ石の何れに属するかは重要な問題であるので、Fig. 3に示したように本鉾物(同図4)のほかに京都府大呂並びに岩手県三田市のpegmatiteに産したピロックスマンガン石(2, 3)および鳥取県智頭マンガン鉾山のバラキ石様鉾物(5, 6)についても撮影して比較した。何れの場合も鉄対陰極、半径28.65mmのカメラを使用した。Fig. 3にはD. E. Lee²⁾による兩鉾物のデーター(1, 7)をあわせ示した。

これらの粉末線は一見したところは互に似ているが、細かい点を比較検討すればLeeの云うピロックスマンガン石とバラキ石の2つに類別する事が出来、市俣の問題の鉾物はX線的にはピロックスマンガン石に属すると云う事が出来る。ピロックスマンガン石とバラキ石の粉末線の主な区別点としては、今回のように小さな半径のカメラで撮影したフィルムでは、筆者等の研究室で得られた他の産地の試料のデーターをも参照して検討した結果、Table 3のような相違点が挙げられる。

大呂産および三田市産のピロックスマンガン石標本は、桜井欽一氏より頂いたものを使用した。同氏に感謝申し上げる。

iv) 化学成分 試料の中には少量のベメント石の混入が予想されるので、試料粉末を濃HCl(1:1)で処理しベメント石を溶解し去った。コロイド質SiO₂をよく洗い落とし充分乾燥して試料とした。

分析結果をTable 4(1)に示す。同表には、ピロックスマンガン石の分析例数値と比較した。水分が3.53%存在することは注目値する。SiO₂が過剰である点も併せ考えるとベメント石の混入と、上述の処理が或いは若干影響しているかと思うが、然しこれ等の特異性は主としてこの鉾物の本質に基づくと考えない。屈折率が稍低いこともこの傾向と一致する様と思う。これ等の点を強調すれば含水ピロックスマンガン石という様な鉾物であるとも云えよう。

v) ピロックスマンガン石とバラキ石の関係。本文では、この問題に深く立入ることは避けるが、この両者を対立した種類と考えることは如何かと思う。元来ピロックスマンガン石なる名称は鉄の多い種類に対して与えられたのであるが、命名の主旨はMnSiO₃を主成分とし、キ石(pyroxene)らしい性質の鉾物という意味であらう。従って前々節(iii)に述べたX線写真の

に見えるが、これは

ているピロックスマ
5るので、Fig. 3に
びに岩手県三田市の
び鳥取県智頭マンガ
をした。何れの場合
3には D. E. Lee²⁾

かい点を比較検討
つに類別する事が
5に属すると云う
きな区別点として
では、筆者等の
検討した結果、

井欽一氏より頂

製されるので、
た。コロイド

ンガン石の分
る。SiO₂が稍
形成は若干
本物の本質に
に思う。こ
であるとも

の問題に深
よ如何かと
て与えられ
(ene)らし
線写真の

特徴が、“よりキ石族的”という解釈がつけば、鉄のないものをも“ピロックスマンガン石”とするという Lee の考えは、命名の根源に遡っても支持されるかも知れない。然し目下のところでは矢張り鉄の多い種類をピロックスマンガン石とし、これとX線的に類似するが、鉄のないものは別鉱物とするのが良いのではあるまいか。しかし本報文では、Lee の行った様にX線のデータに基づきピロックスマンガン石とするに止める。化学成分とX線データが集積した後には両者の組合せで色々の鉱物ができ、この様な数々の鉱物を総称してバラキ石と呼ぶのが良いのではあるまいか。

桜井欽一³⁾は、バラキ石を野外名とすることを提唱してられるが、バラキ石を group name とする方が考え易いのではあるまいか。吉村⁴⁾は最初加蘇鉾山産のバラキ石を観察した時、この様な複雑な関係を予想したので敢て rhodonite = バラキ石の用語を用いず、マンガンキ石と仮称したのであった。

文 献

- 1) 広渡文利, 吉村豊文: 地質雑, 59, 332 (1953).
- 2) Lee, D. E.: Mineralogy of some Japanese manganese ores: Stanford Univ. Publ. Geol. Sci. (1955).
- 3) 桜井欽一: 鉱物雑, 3, 337 (1957).
- 4) 白水晴雄, 広渡文利: 岩鉱, 39, 241 (1955).
- 5) Smitheringale, W. V.: Econ. Geol., 24, 81 (1929).
- 6) 吉村豊文: 日本のマンガン鉱床, 24 (1952).
- 7) 吉村豊文: 日本のマンガン鉱床, 23, 31 (1952).
- 8) 吉村豊文: 日本のマンガン鉱床, 122 (1952).
- 9) 吉村豊文: 地質雑, 42, 82 (1935).
- 10) 吉村豊文, 白水晴雄, 広渡文利: 鉱物雑, 2, 108 (1955).

(1958年4月22日受理)