

最近北上山地で見つかった新しいマンガン鉱物

(その2) 木下石 (Kinoshitalite)

吉井 守 正

はじめに

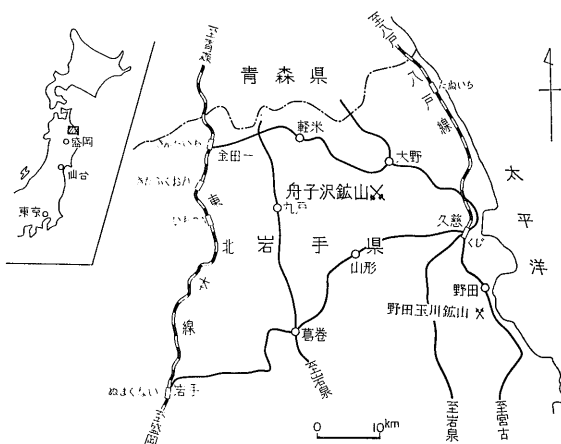
野田玉川マンガン鉱床は 全体が花崗岩による接触変成を受けていて さまざまな珍しい鉱物を産出する。この鉱床からは 重土長石 (celsian) とか吉村石 (yoshimuraite) のような バリウムを含む鉱物も産出するが いわゆるマンガノフィライト (manganophyllite) すなわちマンガン金雲母 (manganooan phlogopite) にも 多少ともバリウムが含まれることがわかってきた。それらの中には 雲母に特徴的な成分であるカリウムの半分以上を バリウムが置き換えている例があり この鉱物を新種と考えて 木下石と名づけた。この鉱物は1973年に 前田憲二郎 (技術部)・加藤敏郎 (山口大学)・渡辺武男・由井俊三 (秋田大学)・加藤昭 (国立科学博物館)・長島弘三 (東京教育大学) の諸氏と筆者によって 新鉱物の提案がなされ 鉱物と鉱物名がともに 国際鉱物学連合に承認された。

鉱物名は 九州大学名誉教授で鉱床学の木下亀城博士の栄誉をたたえて 名づけられた。

つぎに 木下石のあらましについて お話ししよう。なお 木下石については 吉井ほか (1973) などの論文がある。

1. 産出地と産状

野田玉川鉱山は 北上山地の北東のすみにあつて 太平洋に面している。ここは岩手県九戸郡野田村にあり



第1図 野田玉川鉱山の位置

久慈の南方15kmにあたる。盛岡方面からは 鉄道で八戸をまわる手もあるが 盛岡から北上山地を横切つて久慈まで行く国鉄特急バスが便利だと思ふ。このバス路線といい 久慈から鉱山近くまでの国道といい 近年路面が改修されて 旅は快適である。鉱山の位置を第1図に示す。

野田玉川鉱床の少なくとも2ヵ所から 木下石が産出した。そのひとつは12番レベルにあり ひの中心部近くでハウスマン鉱 (hausmannite) とテフロ石 (tephroite) を伴って産出した (第2図)。もう1ヵ所は6番レベルで これを見出した 渡辺・由井・加藤昭の諸氏によると 盤ぎわに木下石が産出し 重土長石・石英・パラ輝石・黄銅鉱・磁硫鉄鉱を伴うものと 満攀柘榴石・テフロ石・黄銅鉱を伴うものがあった。

2. 化学組成

木下石の化学分析値は 第1表のとおりである。化学式は $(Ba, K, Na)(Mg, Mn^{2+}, Mn^{3+})_3 Si_2 Al_2 O_{10} (OH)_2$ で示され その特徴をひと口でいうと マグネシウムとマンガンに富むバリウム脆雲母である。脆雲母は 以前はカリウムをカルシウムで置き換えた組成のもので ザンソフィライト (xanthophyllite) などがそれであった。その後 PATTIARATCHI et al. (1967) が バリウム脆雲母のアナンド石 (anandite) を報告した。その化学式は $(Ba, K)(Fe, Mg)_3 (Si, Al, Fe)_4 O_{10} (O, OH)_2$ であり鉄に富んでいる点で 木下石とは 異なっている。

バリウムを含むマンガン金雲母の化学式は

$(K, Ba) (Mg, Mn^{2+}, Mn^{3+})_3 Si_3 AlO_{10} (OH)_2$ で示される。木下石の式をこれと比べると Si と Al の比が異なっている。これは 2価のバリウムイオンが1価のカリウムイオンを置き換えることによって生じる原子価の増加を 3価のアルミニウムイオンが 4価のシリコンイオンを置き換えて解消するためである。

3. 物理的・光学的性質

木下石の結晶は 雲母と同じく底面に完全なへき開があつて鱗片状である。しかし へき開片は普通の雲母より弾力性に乏しく また その平面性が良いという特徴がある。色はマンガン金雲母よりやや淡く 黄色味を帯びた褐色を示す。比重は3.30で バリウムに乏し

第1表 野田玉川産木下石とマンガン金雲母の化学分析値

1. 木下石		2. マンガン金雲母	
SiO ₂	24.58		37.86
TiO ₂	0.16		0.36
Al ₂ O ₃	22.06		12.06
Fe ₂ O ₃	0.71		1.34
Mn ₂ O ₃	3.24		3.54
FeO	0.04		0.04
MnO	7.38		7.59
MgO	16.60		20.15
CaO	0.05		0.04
BaO	17.85		3.56
Na ₂ O	0.68		2.16
K ₂ O	3.30		7.62
F	0.21		0.39
H ₂ O+	2.90		3.12
H ₂ O-	0.20		0.20
Total	99.96		100.03
-O=F ₂ , etc.	0.09		0.16
Total	99.87		99.87

分析：前田憲二郎（技術部）

フッ素については 1. 長島弘三（東京教育大学）

2. 吉田 稔（東京工業大学）

第2表 木下石とマンガン金雲母の物理的・光学的性質

	1. 木下石	2. マンガン金雲母
α	1.619	1.575
β	1.633	1.608
γ	1.635	1.612
$\gamma-\alpha$	0.016	0.037
2V(-)	23°	53°
X		微黄色
Y		淡黄色
Z		淡黄色
		X<Y=Z
比重	3.30	3.00

結晶の層間位置に電子密度の大きいバリウムが入るためにこの現象がおきる (YOSHII, TOGASHI and MAEDA, 1973). 第4図に 001 002 003の相対強度を模式的に示す. この図のとおり 木下石とマンガン金雲母は (マンガンの置換量がほぼ同じばあい) 底面の回折パターンにかなりの差がみとめられる.

野田玉川鉱床で採集した試料のうち 6個を化学分析したところ バリウムのモル百分率 (Ba×100/(Na+K+Ca+Ba))は 5.3 9.1 18.2 20.7 34.2 55.6%という具合にかなりの幅にわたってばらついていることがわかった (YOSHII, TOGASHI and MAEDA, 1973). 55.6%の値を示すものが木下石である.

このように バリウムが広い範囲はわたって入り得るとすると興味があるのは マンガン金雲母と木下石の境界はどこにあるか という問題である.

これを調べるには バリウムの置換量と結晶構造の関係を 結晶構造解析によって明らかにすることである.

いマンガン金雲母 (3.00) より重い.

顕微鏡で薄片を観察したところでは 木下石は 雲母とちょっと区別はつけられない. ただ 干渉色が低いのが特徴的だ. すなわち 屈折率は $\alpha=1.619$ $\beta=1.633$ $\gamma=1.635$ で複屈折が 0.016 と低いのである.

これは ザンソフィル石の複屈折が 0.012 と低いと同じく 脆雲母の性質といえよう. なお 雲母の屈折率を測るばあいは スピンドルステージを使うとよい.

多色性は X=微黄色 Y, Z=淡黄色 吸収は X<Y=Z である (第3図). 木下石とマンガン金雲母 (第1表に分析値を示した試料) の物理性などの比較したものを 第2表に示す.

4. 格子定数

へき開片の平面性がよいので 単結晶の X線回折は 普通の雲母よりやりやすい.

木下石結晶のポリタイプは 大形のものでは 1M 小形のものでは 1M のほかに 2M₁ が見出される. 1M の格子定数は $a_0=5.345$ $b_0=9.250$ $c_0=10.256\text{\AA}$ $\beta=99.99^\circ$ である. 格子定数の上では ほかのマンガン金雲母と大差がないが X線の底面反射強度に木下石の特徴がみられる. すなわち 001 の強度がよわく 002 が 001 よりも強いのである.



第2図 木下石を含むマンガン鉱石の標本 黒っぽい部分はハウスマン鉱 灰色の部分はテフロ石である. これらはこの標本では褶曲構造をもつ互層をしている. 木下石は 白色に舞やいて散在している. 標本の大きさは左右が4.5cm.

すでに これら6個の試料について 加藤敏郎らが構造解析を進めており 結果が期待される (KATO, MIURA and TOMISAKA, in preparation). 筆者らも この6個についてバリウム²⁺の量と物理性の関係について研究したので 近く発表したい。

さて さきほどの 境界問題についてであるが 結晶構造の変化を推察する別の情報として 複屈折に目をつけたい。バリウムが20.7mol %までのものは $\gamma-\alpha$ が0.037以上あり これは普通の雲母とあまり変わりが無い。ところが34.2mol %になると0.021まで急減し55.6mol %の木下石では0.016である。大ざっぱに考えて 屈折率と原子の結合力が関係をもち 複屈折が結晶の底面内と底面に垂直方向の結合力の差を示すものとする。バリウム置換量20.7—34.2mol %の間で構造的な変化がおきているのではないかと想像され この間に雲母とバリウム脆雲母の境があるかも知れないのだ。これらは 結晶構造解析の結果が出そろってからの楽しみである。

5. い き さ つ

マンガンを含む金雲母はマンガノフィライトとも呼ばれるが 世界的にも産出は少なく わが国では 野田玉川・田野畑・加蘇・田口・五百井などのマンガン鉱床で見出されるにすぎない。また この鉱物の記載例も少ない。そこで とりあえず野田玉川産のものについて記載をすることにした。1967年のことであった。

野田玉川鉱床では この鉱物は鉱床内の各所から多産

する。試料の量にはこと欠かないので 採集やそのあとの処理は ゆっくりした気持ちでできる。いざ実際に研究を始めてみると つぎつぎと新事実が出てきた。

まず マンガン金雲母の中でマンガンに富むものは 吸収多色性が普通の雲母と逆なのである。すなわち普通の雲母では $X < Y \approx Z$ であるのに $X > Y \approx Z$ を示し ちょうど電気石のように 雲母とはたて横が逆の吸収多色性をもっている (吉井・尾崎 1970; 吉井・前田 1973)。金雲母の中には このようなたて横逆の多色性を示すものが知られており その原因については FAYE and HOGARTH (1969) が説明しているが 経験的に マンガンがある程度以上入ると 逆多色性を示すらしい。

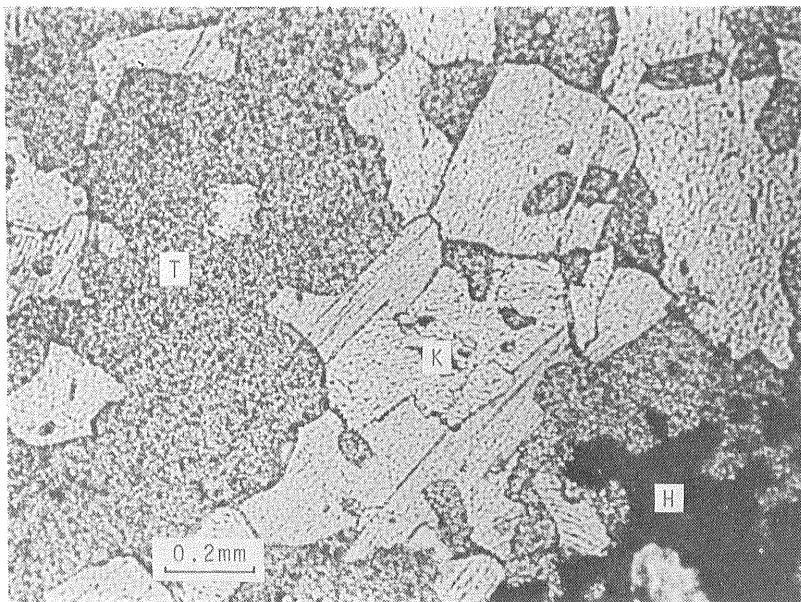
つぎにわかったことは 野田玉川産のマンガン金雲母には 多少ともバリウムが入っているという事実である。野田玉川産のものに バリウムを見出したのは尾崎正陽博士 (当時九州大学 現在熊本大学) である。尾崎博士は 非公式ながら BaO 12%程度の例を分析によって見つけている。これが のちの木下石発見の端緒となった (吉井・尾崎, 1970)。

野田玉川鉱床内で採集した試料のうち 産出場所や色合がちがうものを なるべくまんべんなく選んで6個の分析用試料を作った。この中に 吸収多色性が逆のものを2個含めた。化学分析は 南部石のときと同じく前田憲二郎技官が担当した。

筆者の仕事は この6個の試料について 物理的性質・光学的性質・X線回折・格子定数・指数付けなどに関する実験である。6個を同時に平行して処理してゆく

には 段取りをよく考えておかないと すぐ手戻りとなる。しかし色々な性質を組みにして調べてゆくのは 試料ごとの差にどういう意味があるのかを 考えたりすることができて楽しかった。

幸運なことが ここでいくつか起こった。第1は 木下石となるべき バリウムに富むものが6個の中に含まれていたこと 第2は まえにも述べたように バリウムが量的にうまくばらついたこと 第3にマンガンの置換量が 逆多色性の2個を除くと ほぼ一定であることなどである。まず 第1の幸運で木下石という新鉱物を記載することが



第3図 木下石の顕微鏡写真 K:木下石 T:テフロカンラン石 H:ハウスマン鉱 (単=コル)

でき 第2のそれでバリウム置換量を変数にして 物理量・光学定数などの変化を論ずる事ができ 第3の幸運で マンガンの置換量の変化による物理量の変化を考えずにすむため 議論がしやすくなった。

ともかく これらの幸運に恵まれて 筆者らは大忙しとなった。 まず 木下石となるべきバリウムに富む鉱物の位置づけを明らかにし 新鉱物になるなら そうさせてしまった方が あとの段取りもよい。 そう考えて新鉱物・鉱物名委員会の国内の窓口を担当しておられる加藤昭博士に打診をしてみた。 その結果筆者らとは別に 野田玉川産のバリウムに富むマンガン金雲母の研究が 渡辺・由井・加藤昭の諸氏により進められているのを知った。 そこで それらの研究グループと合流しさらに フッ素の分析を担当した長島弘三博士にも加わっていただき、"はじめに"のところで 書いたような5機関にまたがる7名という多彩な顔ぶれで 新鉱物の提案を行なった。

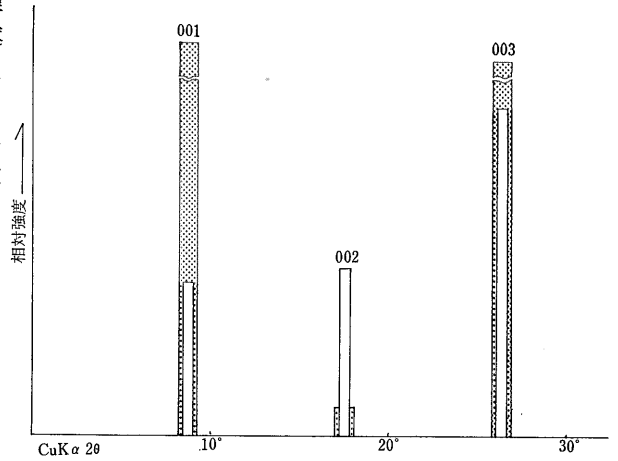
む す び

木下石の誕生に至るまでの経過を 述べたけれども さかさにたどると その発端は いわゆるマンガノフィライトと呼ばれている鉱物の記載をしようという程度のものであったし それは 北上山地のマンガン鉱床の研究というテーマの一環であった。 もうひとさかのぼると これらは 「陸中大野」地域の地質の研究から派生したものであった。 筆者が1964年に始めてから 段々と色々な方向へ発展して 副産物が予期もせず たくさん出来てしまった。 北上山地のフィールドというつづらを開くと 中から南部石とか木下石とかいった妖怪変化(?)が つぎつぎ出て 收拾がつかなくなり……びっくりこいた欲ばりばあさんみたい。 と 舌切り雀のお話みたいなおちがついたところで 筆を置く。

追 記

この拙文を書き上げた直後 木下亀城先生が他界されたことを知り がく然とした。 昨年のはめでたく喜寿を迎えられたのだが ことしの格別の寒さが御身にこたえられたのであろうか。

筆者も九州大学の学生当時 木下先生の鉱床学の講義を受けたひとりである。 工学部の広い階段教室のすみずみまで行きわたる大きなお声がいまも 筆者の耳の中に響いてくる。 鉱山の所在地を 字名まで詳しく覚えておられ あたかも学生たちまでが 地下たびをはいて鉱山事務所まで先生のお供をするような そんな気分がさせられる名講義であった。



第4図 木下石とマンガン金雲母のX線粉末回折強度の模式的な比較 白い細棒が木下石 太い棒がマンガン金雲母 それぞれマンガン置換量の似た試料について比べた。 木下石の001の相対強度がよやく 002の方が強いことに注目。

木下石を記載した 筆者らの論文の出版が間に合わず 木下先生にご批判いただけなかったのは 残念というには余りある。

先生の御冥福を心からお祈り申し上げます。

(筆者は 鉱床部鉱物研究課)

引 用 文 献

FAYB, G. H. and HOGARTH, D. D. (1969): On the origin of 'reverse pleochroism' of a phlogopite. *Can. Min.*, vol. 10, p. 25-34.

KATO, T., MIURA, Y. and TOMISAKA, T.: Crystal structure of kinoshitalite. *N. Jb. fur Min.*, (in preparation).

PATTIARATCHI, D. B., SAARI, E. and SAHAMA, TH. G. (1967): Anandite, a new barium silicate from Wilagedera, North Western Province, Ceylon. *Min. Mag.*, vol. 36, p. 1-4.

吉井守正・尾崎正陽 (1970): 岩手県野田玉川鉱山産マンガノフィライト(眞言). 鉱物学雑誌 vol. 10, p. 113.

吉井守正・前田憲二郎 (1973): バリウムを含むマンガノフィライト(眞言). 鉱物学雑誌 vol. 11, p. 55.

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 (1973): 岩手県野田玉川鉱山産新鉱物木下石(kinoshitalite). 地学研究 vol. 24, p. 179-187.

YOSHII, M., TOGASHI, Y. and MAEDA, K. (1973): On the intensity changes of basal reflections with relation to barium content in manganoan phlogopites and kinoshitalite. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 24, p. 543-550.