

## 岡山県山宝鉍山スカルン産Manganooan stilpnomelane (ekmanite) の1種

松枝, 大治  
九州大学理学部

広渡, 文利  
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4706152>

---

出版情報：九州大学理学部研究報告. 地質学. 12 (1), pp.41-50, 1974-10-15. 九州大学理学部  
バージョン：  
権利関係：

## 岡山県山宝鉾山スカルン産 Manganooan stilpnomelane (ekmanite) の1種\*

松枝大治・広渡文利

Manganooan stilpnomelane (ekmanite) from the skarn of  
Sampo mine, Okayama Prefecture

Hiroharu MATSUEDA and Fumitoshi HIROWATARI

### Abstract

The minerals are found in the pyrometasomatic magnetite ore deposits of the Sampo mine, Okayama Prefecture, Japan. They occur in a quartz-calcite veinlet, cutting a skarn consisting mainly of manganooan hedenbergite, and form foliated or spherulitic aggregates with brownish black in color.

Their optical properties, chemical compositions and X-ray powder data indicate that the minerals are similar to the manganooan stilpnomelane described from the Matsuo mine by SHIROZU (1964).

Mineralogical properties of a representative specimen (S-1) are as follows; Optical properties:  $\alpha=1.602$ ,  $\beta=\gamma=1.672$ ,  $\gamma-\alpha=0.070$ ,  $2V(-)=0$ . Pleochroism: X=brownish yellow, Y=Z=deep reddish brown. Chemical compositions by EPMA analysis: SiO<sub>2</sub> 45.61, TiO<sub>2</sub> tr., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.63, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.71, FeO 13.34, MnO 8.00, CaO 0.73, MgO 0.46, Na<sub>2</sub>O 0.06, K<sub>2</sub>O 0.18, H<sub>2</sub>O (=total 100.00 -  $\Sigma$  oxides wt. %) 9.45 wt. %.  $d_{001}=12.70\text{\AA}$ .

As shown in Fig. 3, however, detailed X-ray powder data of the specimens from the Sampo and Obira mines are distinct from those from other localities, such as the Matsuo mine, Kawaguchi, etc. The  $d_{001}$  value of the former is about 12.8  $\text{\AA}$ , which is larger than that of the latter (12.1  $\text{\AA}$ ). The specimens with large  $d_{001}$  value have lower Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO contents than those with small  $d_{001}$  value. Furthermore, heating behaviours and D.T.A. curves are also described on the two groups.

These data suggest that two distinct series exist in stilpnomelane.

### I. 序 言

Ekmanite は、1865年に IGELSTRÖM によって命名された鉾物で、天然からの産出が比較的稀であるため、その鉾物学的分類について、いろいろな人によって議論が行なわれている (DANA E. S., 1892; JACOB, J., 1923; FOSHAG, W. F., 1936; NAGY, B., 1954, 白水, 1964). 白水(1964)は、高知県松尾鉾山から ekmanite を見出し、その光学的性質、化学組成、X線の性質などを検討した結果、ekmanite に対して stilpnomelane の1変種として manganooan stilpno-

melane と呼ぶべきであることを提唱している。

Stilpnomelane は、一般に低度の広域変成岩および古い時代の鉄鉾層の母岩から産出することが知られているが、接触交代鉾床から産出する例は稀である。わが国では現在まで、尾平鉾山 (白水, 1955)、藤ヶ谷鉾山 (佐藤, 1973)、都茂鉾山\*\*から産出することが知られているにすぎない。

今回、筆者らは岡山県山宝鉾山の磁鉄鉾床を胚胎するスカルン帯から、石英-方解石脈に伴う黒褐色、葉片状~球顆状の鉾物を見出し、同鉾物について顕微鏡、EPMA により検討した結果、白水 (1964) による manganooan stilpnomelane 類似の鉾物であることを知った。さらに、X線粉末試験、加熱実験など

1974年6月29日受理

\* 昭和48年10月4日三鉾学会 (於秋田大学) にて一部講演

\*\* 東京大学理学部島崎英彦博士の談話による。

の詳細な検討を加えた結果、本鉱物は、従来の stilpnomelane~manganoan stilpnomelane とは若干の相異があることが分ってきた。本報告では、主として山宝鉱山産の試料について報告するが、比較のため尾平鉱山、川口産の試料について若干検討することができたので、あわせて報告する。

謝辞：本研究を行なうにあたり、有益なご教示とご討論を頂いた当教室白水晴雄教授、および結晶構造的立場から教示して頂いた山口大学加藤敏郎助教授にお礼申し上げる。また EPMA による化学分析をして頂いた当教室梅津秀美嬢、赤外吸収実験でお世話になった中牟田義博氏に厚くお礼申し上げる。なお、試料を頂いた白水晴雄教授、および高知大学鈴木堯士教授にお礼申し上げる。

## II. 産状および試料

岡山県山宝鉱山は、磁鉄鉱・黄銅鉱を主体とする接触交代鉱床であり、本鉱山のスカルン帯には種々のスカルン鉱物が産出する (MATSUEDA, 1973, 松枝, 1973)。Stilpnomelane は、一般的にいえば“アシナガ”スカルン (主として長柱状の hedenbergite からなるスカルン) を切る石英-方解石の細脈中に産出し、肉眼では黒色~黒褐色で、葉片状~球顆状を示し、少量の方鉛鉱・閃亜鉛鉱などを伴う。実験に用いた代表的試料はつぎのとおりである。

試料 S-1: 吉木第2鉱体9L上盤“アシナガ”スカルンと石灰岩の境界付近に見られ、鉱染状の方鉛鉱・閃亜鉛および少量の石英、方解石に伴い、長さ2~3

Table 1. Chemical compositions, optical properties and  $d_{001}$

Sample No.	S-1 *	S-2 *	S-3 *	O-1 *
SiO <sub>2</sub> (wt. %)	45.61	44.00	45.86	44.92
TiO <sub>2</sub>	tr.	tr.	tr.	tr.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.63	3.78	2.57	3.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.71	17.31	38.80	28.41
FeO	13.34	12.51		9.61
MnO	8.00	6.39	3.55	2.62
CaO	0.73	0.62	0.35	1.21
MgO	0.46	0.54	0.52	0.61
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.22	0.12	0.01
K <sub>2</sub> O	0.18	0.59	0.14	0.54
H <sub>2</sub> O(+)	(9.45)	(14.04)	(8.09)	(9.06)
H <sub>2</sub> O(-)				
Total	(100.00)	(100.00)	(100.00)	(100.00)
$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}}$ (mol. %)	62.6%	38.9%	—	57.1%
Optical properties				
$\alpha$	1.602	1.607	1.605	1.619
$\beta = \gamma$	1.672	1.692	1.708	1.712
$r - \alpha$	0.070	0.085	0.103	0.093
2V(-)	0°	0°	small	0°
Pleochroism				
X	brownish yellow	golden yellow	pale brownish yellow	golden yellow
Y=Z	deep reddish brown	deep reddish brown	dark brown	deep greenish brown
$d_{001}$ Å **	12.70	12.76	12.78	12.84

\* Chemical analyses by EPMA (JXA-5A type, accelerating potential, 15 kV; beam current, 0.015  $\mu$ A on pure Fe; correction, by BENCE, & ALBEE method (1968)).

\*\* determined from the average of  $3d_{003} + 4d_{004}$ . S-1~S-3: manganoan stilpnomelane from the

mmの黒色，葉片状～鱗片状をなして産出する。鏡下では，多量の角閃石および自形の錫石・螢石を伴う。

**試料 S-2:** 吉木第1鉱体9L磁鉄鉱石帯上盤の“アシナガ”スカルン\*を切る巾3cmの玉ずい質石英一方解石脈中に見られ，径3～5mmの球顆状をなして産出する。また一部は，“アシナガ”スカルン中に珪灰鉄鉱とともに鉱染状に産出する。黒褐色，鱗片状を示し，まわりのhedenbergiteは一部変質し，hisingerite化している。

**試料 S-3:** 吉木第2鉱体10L下盤“アシナガ”スカルンと石灰岩境界部付近に見られ，それらを切る巾2

cmの石英一方解石脈中に，褐色，汚染状に産出する。肉眼では明瞭な結晶が認められないが，鏡下では針状～繊維状の放射状集合体をなし，S-1，S-2に比べて特異な産状を示す。

以上の試料の中から代表的なものを選び，その試料と顕微鏡写真をFig.1に示す。

III. 光学的性質

鏡下ではS-1およびS-2は一般に，長さ0.5～2mm程度の葉片状をなし，底面劈開が完全である。一方，S-3の試料は針状をなし，その断面(上伸長方向)は，ほぼ菱形を示す。また明瞭な劈開は認められず，伸長方向(b軸?)に垂直(010)に弱い裂開を有するのが観察される。

\*: 主として manganoan hedenbergite (FeSiO<sub>3</sub> 41.7, CaSiO<sub>3</sub> 49.1, MnSiO<sub>3</sub> 8.6, MgSiO<sub>3</sub> 0.6 mol.%) からなる。

values of manganoan stilpnomelanes and stilpnomelanes.

KW *	MT	E2	ST
46.24	43.45	40.30	42.42-48.03
tr.	0.01	—	- 0.23
6.05	5.18	5.08	5.27- 7.59
20.26	9.34	3.60	4.12-33.24
7.49	21.63	25.54	0.85-22.88
5.07	6.68	7.13	0.05- 3.08
0.52	0.00	—	0.23- 4.28
5.95	2.30	7.64	2.12- 7.79
0.00	0.11	—	- 1.58
0.21	1.13	—	0.09- 2.06
(8.21)	7.39	10.74	6.12- 8.33
	2.78	—	
(100.00)	(100.00)	100.03	
16.3%	54.9%	60 %	
1.579	1.585	(1.576)	1.543-1.634
1.638	1.651	(1.584)	1.576-1.745
0.059	0.066		0.030-0.110
0°	—		~0°
pale yellow	golden yellow	(pale yellowish green)	golden yellow～pale yellow
dark brown	deep reddish brown	(black)	deep reddish brown
12.20	12.05	(12.1)	12.14

Sampo mine. O-1: stilpnomelane from the Obira mine. KW: manganoan stilpnomelane from Matsuo mine (SHIROZU, 1964). E2: ekmanite from Grythytte (DANA, 1892). ST: stilpnomelane after Rock Forming Minerals (DEER, et al., 1962).

一般的には、伸長方向正で、多色性は顕著である (X=golden yellow~pale brownish yellow, Y=Z=dark brown~deep reddish brown). 屈折率は、 $\alpha=1.602\sim 1.607$ ,  $\beta=\gamma=1.672\sim 1.708$ ,  $\gamma-\alpha=0.070\sim 0.103$  で、 $2V(-)\approx 0$  である.

各試料の光学的性質を Table 1 の下欄に示す. なお比較のため、既存の文献から得られたデータを併記する.

#### IV. 化学組成

上記の各試料中の stilpnomelane はいずれも少量で、分析試料として分離が困難であるので、EPMAを用いて化学分析を行なった. なお、比較のために尾平鉱山産\* (O-1) および徳島県川口産\*\* (KW) の

stilpnomelane もあわせて分析試料とした. 分析条件は、Table 1. の下欄に示すとおりである. EPMAの分析では、 $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  の区別ができないので、分析試料の中で純粋試料を選別できるもの (S-1, S-2, O-1, KW) について、 $FeO$  の化学分析を行なった. すなわち約400~500mgの試料を採取し、1/20N  $KMnO_4$  滴定法で求め、EPMA による  $\Sigma Fe$  から差し引いて、 $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  の値を求めた\*\*\*.  $H_2O$  については、直

\* 大分県平尾鉱山のスカルン中に産出するもので、当教室白水晴雄教授から頂いたものである.

\*\* 徳島県川口産のもので、三波川変成岩中に産出する. 高知大学鈴木堯士教授から頂いたものである.

\*\*\* KORITNIG, S. & SCHNEIDER, A. (1972) も同様にEPMAを用い、stilpnomelaneの分析を行ない、好結果を得ている.  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  は光学的に決定している.

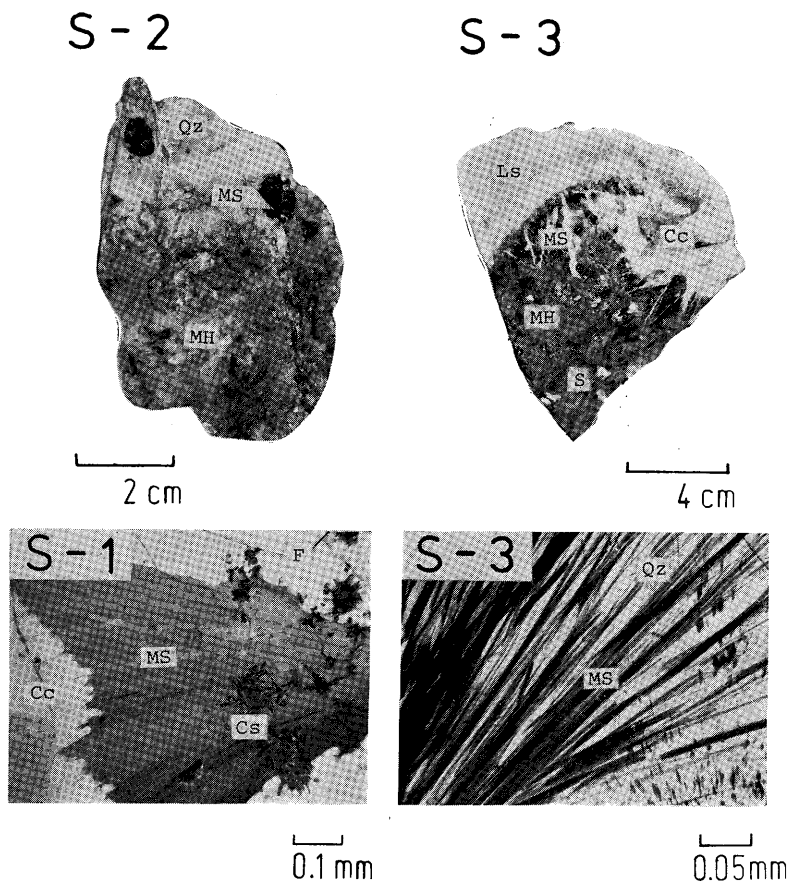


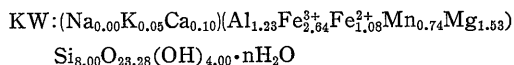
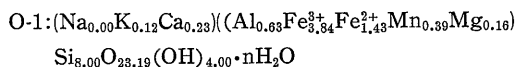
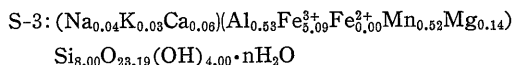
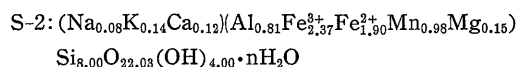
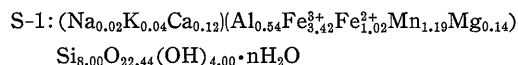
Fig. 1 Specimens and photomicrographs (open nicol) of manganooan stilpnomelane from the Sampo mine.

MS: manganooan stilpnomelane. Cc: calcite. Qz: quartz.

MH: manganooan hedenbergite. Cs: cassiterite. F: fluorite.

S: sulfide minerals (galena and sphalerite).

接定量ができないので、Totalを100.00 wt.%とし、残量をH<sub>2</sub>Oの値とした。その結果をTable 1に示し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO (mol.%)の値を併記した。なお、比較のため、松尾鉾山産 manganooan stilpnomelane, Grythytte産 ekmanite および既発表の stilpnomelane (DEER, *et al.*, 1962) の分析結果を併記した。Table 1 から分るように、山宝鉾山産 (S-1, S-2, S-3) は、MnOの含有量に特徴がある。すなわち MnO が3.55から8.00 wt.% まで変化することである。また(S-1)は、松尾鉾山産の manganooan stilpnomelane とほぼ類似する。すなわち山宝鉾山産の試料 (S-1), (S-2) および川口産 (KW) は、化学組成的には、manganooan stilpnomelane と称することができる。Table 1 の化学分析結果から、Si=8.00, OH=4.00 として構造式を計算すればつぎのとおりである。



構造式から、Si : (Al + Fe<sup>3+</sup> + Fe<sup>2+</sup> + Mn + Mg) 比を検討してみると、いわゆる stilpnomelane (HUTTON, 1938, その他), 松尾鉾山産 (MT), 川口産 (KW) のものは、約 8 : 7.20~9.44 であるのに対し、山宝鉾山産 (S-1~S-3), 尾平鉾山産 (O-1) のものは、8 : 6.24~6.48 と若干小さな値を有する。

つぎに (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO) - (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO) - MnO 系三角ダイアグラムに、今回の試料と従来の文献から得られた stilpnomelane, ekmanite, およびこの系に關係の深い parsettensite の化学組成をプロットした。その結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から分るように、S-1~S-3, O-1 およびある種の ekmanite (NAGY, 1954) は、stilpnomelane-ekmanite-parsettensite系

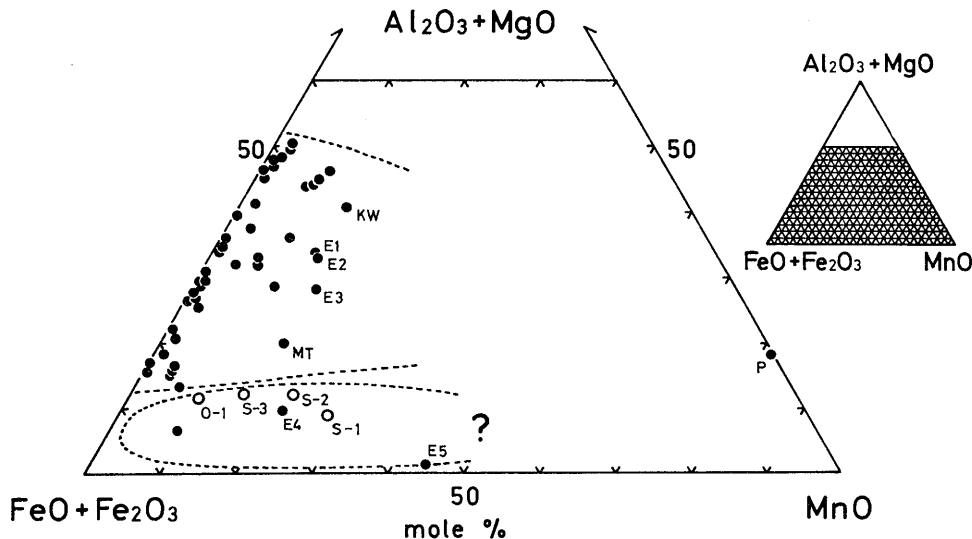


Fig. 2 Triangular diagram of (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO) - (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO) - MnO plotting chemical compositions of stilpnomelanes and manganooan stilpnomelanes (ekmanite).

S-1~S-3: Sampo mine. O-1: Obira mine. KW: Kawaguchi, Shikoku. MT: Matsuo mine (SHIROZU, 1964). E1~E5: Grythytte, Sweden (DANA, 1892). P: parsettensite (JACOB, J., 1923). The others: quoted from BLAKE, R. L. (1965), CARON, J. M. (1970), DEER, W. A., *et al.* (1962), GRUNER, J. W. (1937), HUTTON, C. O. (1938), KORITNIG, S. and SCHNEIDER, A. (1972), KRÄUTNER, H. G. and MEDEŞAN, A. (1969), LAZARENKO, E. K. (1954), MATTHEWS, D. W. and SCOON, J. H. (1964), MOZGOVA, N. N. (1957), PAYNE, G. H. (1967) and YUI, S. (1962).

Table 2. X-ray powder diffraction data of manganoan stilpnomelane from the Sampo (S-1, S-2) and Matsuo (MT) mines.

<i>hkl</i>	S-1		S-2		M-1**		
	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	
001	12.68	10	12.77	10	12.1	10	
002	6.34	1.8	6.37	2.0	6.00	0.5	
	4.46	0.7	4.46	0.4	4.73	0.5	
					4.35	0.25	
003	4.23	2.9	4.25	2.9	4.02	4	
	3.55	3.1	3.57	3.3	3.59	2B	
	3.43	1.1	3.47	0.4			
004			3.35	0.8			
	3.177	5	3.190	5	3.01	3	
	3.020	2	3.025	0.8			
	2.966	2	2.815	0.4			
	2.778	0.5	2.772	0.4			
	2.710	0.7	2.714	0.4	2.71	4	
	2.670	0.7	2.669	0.5	2.56	6	
			2.630	0.5			
	2.576	1.4	2.576	0.9	2.44	1	
	2.546	1.7	2.548	1.3			
005	2.416	0.7	2.418	0.5	2.35	4	
			2.374	0.5			
	2.352	0.7	2.355	0.5			
	2.306	0.5					
	2.196	0.4			2.20	1	
006	2.185	0.5	2.151	0.3	2.11	2	
			2.133	0.3			
	2.097	0.7					
					1.970	0.5	
					1.892	1	
					1.689	1	
	060					1.595	4
						1.578	3
						1.543	1
						1.513	1
					1.414	2	
					1.376	1	
					1.355	1	
				1.330	0.5		
$d_{001}^*$	12.70		12.76		12.05		

\* determined from the average of  $3d_{003}$  and  $4d_{004}$ .

\*\* After SHIROZU, H. (1964).

Conditions of measurement: Fe K $\alpha$ , 30 kV, 10 mA; 1/4 deg./min.; Ch. s.p., 5 mm/min.; T.C., 8 sec.; slit, 2-0.2-2mm (D-R-S).

のものに対し, low ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ )領域にプロットされる。また分析結果からも明らかなように, これらの試料はいずれも従来の stilpnomelane に対し,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  の各成分がともに低い値 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.57 \sim 3.78$  wt. %,  $\text{MgO} = 0.46 \sim 0.61$  wt. %) をもつことが分る。

### V. X線粉末回折

X線粉末回折データは, 日本電子製回折装置を用いて求め, 補正は内部標準法 (silicon) を使用した。その結果の一部 (S-1, S-2) および松尾鉱山産 manganoan stilpnomelane のデータ (白水, 1964) を Table 2 に示す。また, Fig. 3 に, 比較のため試料 S-3, O-1, KW とともに EGGLETON (1972) のデータも合わせて図示した。図から分るように, S-1, S-2, S-3, O-1 の回折線は, EGGLETON (1972), KW (川口産), MT (松尾鉱山産) のそれに対し, 若干低角度側へシフトするが, 底面反射の相対強度は比較的良好に類似しており, 類似の layer sequence を推定させる。しかしながら, 詳細に両者を比較してみると, とくに  $4\text{\AA} \sim 2\text{\AA}$  付近で, 他の *hkl* 反射において, 著しい差違が認められるので, 両者間に厳密には, 構造的差違が存在する可能性が考えられる。

さらに GRUNER (1937, 1944) をはじめ, 既存のデータとの比較を試みた結果, それらも明らかに, S-1, S-2, S-3 および尾平産のものとは異なり, 従来の stilpnomelane と類似の反射を示している。また, 山宝・尾平両鉱山試料は, *hkl* 反射を異にする松尾鉱山産およびその他 (GRUNER, 1937, EGGLETON, 1972, etc.) の従来の stilpnomelane に比べて,  $d_{001}$  値において若干大きな値をもつ。ここで  $d_{001}$  値 ( $3d_{003} + 4d_{004}/2$ ) と  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (wt. %) との関係を求め, Fig. 4 に示す。  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の低い山宝・尾平両鉱山産試料は,  $d_{001} = 12.8 \pm 0.1\text{\AA}$  であるのに対して, 比較的高い  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  含有量を示す松尾鉱山産およびその他の試料は,  $d_{001} = 12.1_5 \pm 0.1\text{\AA}$  と小さな値を有し, 両者は明らかに底面反射によっても区別できることが分る。また,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の各成分について, それぞれ独立に  $d_{001}$  値との関係を求めた結果もほぼ Fig. 4 と同様な結果が得られる。

なお, S-1, S-2 の試料について ethylene glycol 処理を行ない, 回折線の変化を検討したが, 原試料との差は認められなかった。

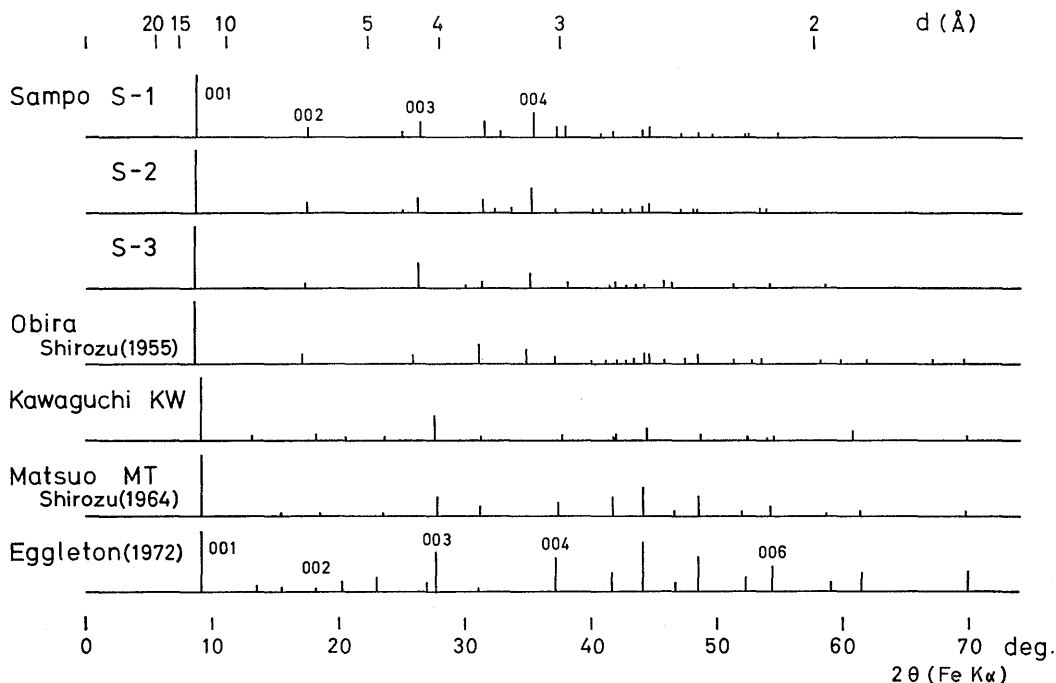


Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns for stilpnomelane and manganooan stilpnomelane (Fe K $\alpha$  radiation).

stilpnomelane: Obira (SHIROZU, 1955), EGGLETON (1972).  
 manganooan stilpnomelane: S-1~S-3 (Sampo), Matsuo MT (SHIROZU, 1964), Kawaguchi KW.

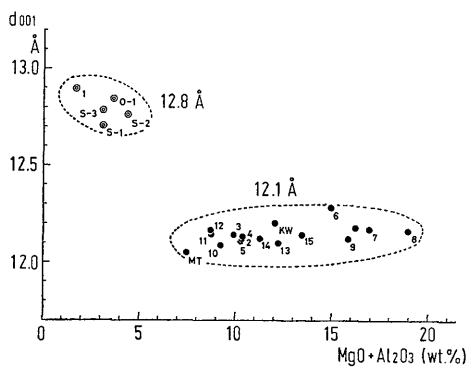


Fig. 4 Relation between  $d_{001}$  values and (MgO + Al $_2$ O $_3$ ) contents in stilpnomelane.

1: Obira mine (SHIROZU, H., 1955). 2: GRUNER, J. W. (1944). 3: HUTTON, C. O. (1938). 4, 5: GRUNER, J. W. (1937). 6: CARON, J. M. (1970). 7~9: KRÄUTNER, H. G. and MEDESAN, A. (1969). 10~12: BLAKE, R. L. (1965). 13~15: HUTTON, C. O. (1956). 16: FRONDEL, C. and ITO, J. (1965).

### VI. 加熱実験

Stilpnomelane および manganooan stilpnomelane についての加熱実験は、GRUNER (1937), HUTTON (1938), NAGY (1954), BLAKE (1965), KRÄUTNER & MEDESAN (1969) and EGGLETON (1972) らにより試みられ、特に酸化・脱水現象に関する興味ある結果が得られている。本研究でも山宝・尾平鉾山産および川口産の試料を使用して加熱実験を行なった。

#### A. 酸化と赤外吸収

加熱実験に用いた試料は、S-1, S-2, S-3, O-1, KW の5種類で、実験条件は350°C, 48時間(電気炉中・空気雰囲気下)で酸化の実験を試み、それらの試料について、出発物質と処理物質の  $d_{001}$  値の変動と、赤外吸収(IRA)の検討を行なった。なお熱処理物はいずれも、1/20 N KMnO $_4$  の滴定により、完全酸化が行なわれたことを確認した。Table 3 にその結果を示す。

加熱後の試料はいずれも、 $d_{001}$  値の増大が認められ、X線粉末回折の結果からは、単なる反射ピークのシフ



トと若干の強度比の変化が認められるのみである。さらに赤外吸収の検討では、両者の吸収パターンは、脱水による  $3600\text{cm}^{-1}$  付近の吸収ピークの変化が認められるほかは、若干の吸収ピークの位置のシフトがあるのみで顕著な変化は認められない (Fig. 5)。これらの結果から、 $d_{001}$  値の増加およびX線粉末回折線の若干の変動は、主として  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  変化 (酸化) によるものと考えられ、また加熱処理前に認められた S-1 ~ S-3, O-1 と KW 間のX線の性質の差違は、加熱処理後も依然として残存し、両者に存在すると考えられる構造の差違は、単に  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比の相違によるものではないことが分る。

### B. 示差熱分析

代表的試料として S-1 について、示差熱分析を行った。その結果を Fig. 6 に示す。比較のために、ekmanite および stilpnomelane のデータ (NAGY,

1954) を示す。Fig. 6 に見られるように、通常の stilpnomelane では、 $330^\circ\text{C}$  および  $430^\circ\text{C}$  付近で著しい発熱現象が特徴的に観測されるが、ekmanite でも  $320^\circ\text{C}$  と  $370^\circ\text{C}$  付近で同様の発熱現象がみられる。一方、S-1 の manganoo stilpnomelane では、ほとんど顕著な熱変化は認められない。また、 $770^\circ\text{C}$  付近での発熱は、いずれにも認められる。

## VII. 結 言

岡山県山宝鉱山のスカルン帯より、manganoo stilpnomelane 様鉱物を見出し、その光学的性質、化学組成、X線の性質および加熱実験などを行なった結果、興味ある知見が得られたのでこれらをまとめて結言とする。

(1) 本鉱物は“アシナガ”スカルン (主として長柱状の hedenbergite からなるスカルン) を切る石英-

Table 3. Changes of  $d_{001}$  value after heating at  $350^\circ\text{C}$ .

Sample	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ *	$d_{001}$ [ $\text{\AA}$ ]	$d_{001}$ [ $\text{\AA}$ ] Heated at $350^\circ\text{C}$
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$		
S-1	62.6	12.70	12.85
S-2	38.9	12.76	12.80
S-3	—	12.78	12.84
O-1	57.1	12.84	12.89
KW	54.9	12.20	12.22
MT	16.3	12.05	—
EG **	—	12.19	12.35

\* mol. % of untreated materials.

\*\* EGGLETON, R. A. (1972)

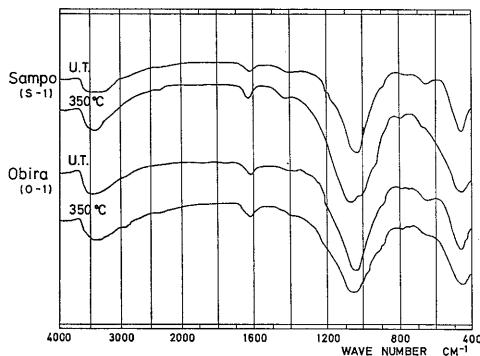


Fig. 5 Infrared absorptions of stilpnomelane (O-1) and manganoo stilpnomelane (S-1) on untreated and heated specimens.

U. T.: untreated.

$350^\circ\text{C}$ : heated at  $350^\circ\text{C}$ , 48 hours in air.

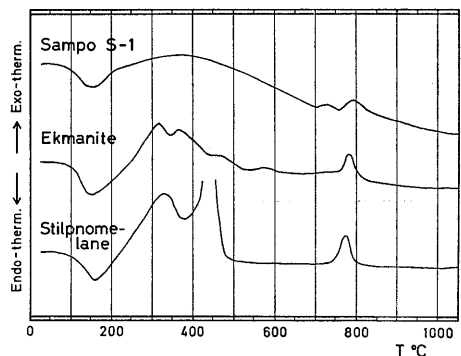


Fig. 6 Differential thermal analysis (DTA) patterns of manganoo stilpnomelane (S-1), ekmanite and stilpnomelane. The curves of ekmanite and stilpnomelane were quoted from the paper by NAGY, B. (1954).

方解石脈中に、黒色～黒褐色の葉片状～球顆状集合体として産出する。鏡下では、一部特異な針状結晶(S-3)として産出するものがある。しばしば硫化鉱物(方鉛鉱・閃亜鉛鉱)、錫石、螢石を伴い熱水初期の産物と考えられる。

(2) 光学的性質は、従来記載されている stilpnomelane とよく一致する。化学組成は EPMA によって定量分析を行なった。S-1～S-3 は、化学組成から見ると、白水(1964)によって報告された松尾鉱山産 manganooan stilpnomelane におおむね類似するが、一般に  $Al_2O_3$ 、 $MgO$  が低く、 $MnO$  の含有量が 3.55～8.00 wt.% まで変化する。また分析結果から求めた  $Si/(Al+Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn+Mg)$  の金属イオン比は、従来の stilpnomelane に比べ、若干小さい。

(3) X線粉末回折の結果、山宝鉱山産の3試料および尾平鉱山産のものは、従来報告されている stilpnomelane に比べ、底面反射が低角側へシフトする。すなわち前者の  $d_{001}$  値は、 $12.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$  であり、後者は、 $12.1_5 \pm 0.1 \text{ \AA}$  となり、明らかな差異が認められる。底面反射の相対強度が比較的良好に類似することから、両者の間には、類似の layer sequence が存在すると考えられるが、他の *hkl* 反射の著しい相違から、厳密には、両者間には構造の差が存在する可能性が考えられる。なお、 $d_{001}$  値  $12.8 \text{ \AA}$  を示すグループは、 $d_{001}$  値  $12.1 \text{ \AA}$  を示すグループに比べ、化学組成的に低  $Al_2O_3$ 、 $MgO$  という特徴がある。

(4)  $350^\circ\text{C}$ 、48時間の加熱実験を行なった結果、完全酸化は行なわれるが、著しい構造変化は認められず、前述の両者における構造差は、単に  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  比に基づくものではない。

一方、示差熱分析(DTA)の結果では、stilpnomelane 特有の  $300\sim 400^\circ\text{C}$  付近での顕著な発熱ピークは認められない。

以上のX線粉末回折、化学組成、加熱実験などの結果から、山宝鉱山の3試料および尾平鉱山の1試料( $d_{001}=12.8 \text{ \AA}$ )と従来報告されている stilpnomelane ~ manganooan stilpnomelane(ekmanite)との間には、構造的相違が存在する可能性が考えられる。このことはすでに白水(1955)によって、尾平鉱山産 stilpnomelane(Mn-poor)について指摘されているところであるが、本研究によれば、manganooan stilpnomelane でも同様な可能性が指摘される。さらに結晶構造的な研究が進めば、山宝・尾平両鉱山産のものは、従来の stilpnomelane とは異なる鉱物種として、再定義され

べきものであると考えられる。今後、化学組成とともに、X線による結晶構造学的検討が望まれる。

## 引用文献

- BENCE, A. E. and ALBEE, A. L. (1968): Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *Jour. Geol.*, **76**, 382-403.
- BLAKE, R. L. (1965): Iron-phylosilicates of the Cuyuna district in Minnesota. *Amer. Miner.*, **50**, 148-169.
- CARON, J. M. (1970): Étude d'un stilpnomélane des schistes lustrés piemontains. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **93**, 133-136.
- DANA, E. S. (1892): A System of Mineralogy, 6th editions., 662-663.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. and ZUSSMAN, J. (1962): Rock-Forming Minerals., 103-114.
- EGGLETON, R. A. (1972): The crystal structure of stilpnomelane. Part II. The full cell. *Min. Mag.*, **38**, 693-711.
- FOSHAG, W. F. (1936): Ganophyllite and zincian amphibole from Franklin Furnace, New Jersey. *Amer. Miner.*, **21**, 63-67.
- FRONDEL, C. and ITO, J. (1965): Stilpnomelane and spessartite-grossularite from Franklin, New Jersey. *Amer. Miner.*, **50**, 498-501.
- GRUNER, J. W. (1937): Composition and structure of stilpnomelane. *Amer. Miner.*, **22**, 912-925.
- \_\_\_\_\_ (1944): The structure of stilpnomelane reexamined. *Amer. Miner.*, **29**, 291-298.
- HASHIMOTO, M. (1969): A note on stilpnomelane. *Contr. Miner. and Petrol.*, **23**, 86-88.
- HUTTON, C. O. (1938): The stilpnomelane group of minerals. *Min. Mag.*, **25**, 172-206.
- \_\_\_\_\_ (1956): Further data on the stilpnomelane mineral group. *Amer. Miner.*, **41**, 608-615.
- JACOB, J. (1923a): Vier Mangansilikate aus dem Val d'Erra (Kt. Graubünden). *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **3**, 227-237.
- \_\_\_\_\_ (1923b): Zur Kenntniss der Ekmannit-Minerale I. *Ibid.*, **3**, 237-239.
- KORITNIG, S. & SCHNEIDER, A. (1972): Stilpnomelan aus dem "Oberharzer Diabaszug", Deutschland. *Contr. Miner. and Petrol.*, **37**, 175-179.
- KRÄUTNER, H. G. & MEDEŞAN, A. (1969): On stilpnomelane in some Romanian Carpathian crystalline Formations. *Tschermaks Miner. u. Petrogr. Mitt.*, **13**, 203-217.
- LAZARENKO, E. K. (1954): On stilpnomelane. (in Russian) *Min. Sbornik, Lvov Geol. Soc.*, **8**, 119-144. 2 pls.
- MATSUEDA, H. (1973): Iron-wollastonite from the Sampo mine showing properties distinct from those of wollastonite. *Min. Jour.*, **7**, (2), 180-201.
- 松枝大治(1973): 岡山県山宝鉱山における鉄珪灰石スカルンの産状と鉱物共生について。九大理研報,

- 11, (2), 265-273.
- MATTHEWS, D. W. and SCOON, J. H. (1964): Notes on a new occurrence of stilpnomelane from North Wales. *Min. Mag.*, **33**, 1032-1037.
- MOZGOVA, N. N. (1957): On hisingerite and stilpnomelane from the skarn-polymetallic deposit of the upper mine of Tetukhe. *Min. Sbornik Lvov Geol. Soc.*, **11**, 273-287.
- NAGY, B. (1954): Multiplicity and disorder in the lattice of ekmanite. *Amer. Miner.*, **39**, 946-956.
- PAYNE, G. H. (1965): Mineralogy, Mineral Technology and Geochemistry Division. *Rept. Govt. Chem. Labs. Western Australia., Divn.*, **7**, 34-47.
- 佐藤興平 (1973): 山口県藤ヶ谷鉱山産の stilpnomelane について. (要旨). 日本地質学会第80学術大会 (東北大) 講演要旨集, p. 253.
- 白水晴雄 (1955): 大分県尾平鉱山 スカルン産スチルプロメレーンの一様. 鉱雑, **2**, (2), 115-120.
- (1964): 高知県松尾鉱山産 manganooan stilpnomelane (ekmanite). 九大理研報, **7**, (1), 99-101.
- YUI, S. (1962): Notes on rock-forming minerals (24). Stilpnomelane from the Motoyasu mine, Shikoku. *Jour. Geol. Soc.*, **68**, 597-600.