九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

岡山県山宝鉱山スカルン産Manganoan 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:

岡山県山宝鉱山スカルン産 Manganoan

stilpnomelane (ekmanite) の 1 種*

松 枝 大 治・広 渡 文 利

Manganoan 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 manganoan 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 manganoan 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: SiO₂ 45.61, TiO₂ tr., Al₂O₃ 2.63, Fe₂O₃ 18.71, FeO 13.34, MnO 8.00, CaO 0.73, MgO 0.46, Na₂O 0.06, K₂O 0.18, H₂O (=total 100.00- Σ oxides wt.%) 9.45 wt.%. $d_{001}=12.70$ Å.

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 Å, which is larger than that of the latter (12.1 Å). The specimens with large d_{001} value have lower Al₂O₃ 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 名された鉱物で、天然からの産出が比較的稀であるた め、その鉱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; JAC-OB, J., 1923; FOSHAG, W.F., 1936; NAGY, B., 1954, 白水, 1964). 白水(1964)は、高知県松尾鉱山か ら ekmanite を見い出し、その光学的性質、化学組成, X線的性質などを検討した結果、ekmanite に対して stilpnomelane の1変種として manganoan stilpnomelane 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 古い時代の鉄鉱層の母岩から産出することが知られて いるが,接触交代鉱床から産出する例は稀である.わ が国では現在まで,尾平鉱山(白水,1955),藤ケ谷 鉱山(佐藤,1973),都茂鉱山**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鉱山の磁鉄鉱鉱床を胚胎 するスカルン帯から,石英一方解石脈に伴う黒褐色, 葉片状~球顆状の鉱物を見い出し,同鉱物について顕 微鏡, EPMA により検討した結果, 白水 (1964) に よる manganoan stilpnomelane 類似の鉱物である 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日三鉱学会(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)を切る石英一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・ 関亜鉛および少量の石英,方解石に伴い,長さ2~3

Sample No.	S-1 *	S-2 *	S-3 *	O-1 *
SiO ₂ (wt. %	45.61	44.00	45.86	44.92
TiO ₂	tr.	tr.	tr.	tr.
Al_2O_3	2.63	3.78	2.57	3.01
Fe_2O_3	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 ₂ O	0.06	0.22	0.12	0.01
K ₂ O	0.18	0.59	0.14	0.54
H ₂ O(+)	(9.45)	(14.04)	(8.09)	(9.06)
$H_2O(-)$				
Total	(100.00)	(100.00)	(100.00)	(100.00)
$\frac{\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}}{\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}+\mathrm{FeO}} (\mathrm{mol.} \ \%)$	62.6%	38.9%		57.1%
Optical properties				
α	1.602	1.607	1.605	1.619
$\beta = \gamma$	1.672	1.692	1.708	1.712
γ - α	0.070	0.085	0.103	0.093
$2V \leftrightarrow$	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 Å **	12,70	12.76	12.78	12.84

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

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

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

■■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

*: 主として manganoan hedenbergite (FeSiO₃ 41.7, CaSiO₃ 49.1, MnSiO₃ 8.6, MgSiO₃ 0.6 mol.%) からなる. 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0.5~2 m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.

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	golden yellow \sim
lark brown	deen reddish	(black)	deep reddish
IALE DIOWII	brown	(DIACK)	brown
12.20	12.05	(12.1)	12.14

values of manganoan stilpnomelanes and stilpnomelanes.

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、 $\alpha = 1.602 \sim 1.607$, $\beta = \tau = 1.672 \sim 1.708$, $\tau - \alpha =$ 0.070~0.103 で、2 V(-)=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

> S-2 S-3 S-3



0.1 mm

0.05mm

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

MS: manganoan stilpnomelane. Cc: calcite. Qz: quartz. MH: manganoan hedenbergite. Cs: cassiterite. F: fluorite. S: sulfide minerals (galena and sphalerite).

は、Table 1. の下欄に示すとおりである. EPMAの 分析では、Fe²⁺、Fe³⁺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 KMnO₄ 滴定法で求め、EPMA による *2*Fe から差し引いて、 FeO, Fe₂O₃の値を求めた***. H₂O については、直

stilpnomelane もあわせて分析試料とした. 分析条件

- * 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. Fe²⁺/Fe³⁺ は光学 的に決定している.

接定量ができないので, Total を 100.00 wt.% とし, 残量を H₂O の値とした. その結果を Table 1 に示 し, Fe₂O₃/Fe₂O₃+FeO (mol.%)の値を併記した. なお,比較のため,松尾鉱山産 manganoan 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,山宝鉱山産 (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、松尾鉱山産の manganoan stilpnomelane とほぼ類似する. すなわち山宝鉱山産の 試料 (S-1), (S-2) および川口産 (KW) は, 化学組 成的には, manganoan 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.

- $$\begin{split} S-1: &(Na_{0.02}K_{0.04}Ca_{0.12})(Al_{0.54}Fe_{3.42}^{3+}Fe_{1.02}^{2+}Mn_{1.19}Mg_{0.14})\\ &Si_{8.00}O_{22.44}(OH)_{4.00}\cdot nH_2O \end{split}$$
- $$\begin{split} S-2: &(Na_{0.08}K_{0.14}Ca_{0.12})(Al_{0.81}Fe_{2.37}^{3}Fe_{1.90}^{2+}Mn_{0.98}Mg_{0.15})\\ &Si_{8.00}O_{22.03}(OH)_{4.00}\cdot nH_2O \end{split}$$

- $\begin{array}{l} S\text{-3:} (Na_{0.04}K_{0.03}Ca_{0.06})(Al_{0.53}Fe_{5.09}^{3+}Fe_{0.00}^{2+}Mn_{0.52}Mg_{0.14})\\ \\Si_{8.00}O_{23.19}(OH)_{4.00} \cdot nH_2O \end{array}$
- $\begin{array}{l} O\text{-}1\text{:}(Na_{0,00}K_{0,12}Ca_{0,23})\!((Al_{0,63}Fe_{3,84}^{3+}Fe_{1,43}^{2+}Mn_{0,39}Mg_{0,16})\\ \\ Si_{8,00}O_{23,19}(OH)_{4,00}\text{-}nH_2O \end{array}$
- $\begin{array}{l} KW:(Na_{0.00}K_{0.05}Ca_{0.10})(Al_{1.23}Fe_{2.64}^{3+}Fe_{1.08}^{2+}Mn_{0.74}Mg_{1.53})\\ \\Si_{8.00}O_{23.28}(OH)_{4.00}\bullet nH_2O \end{array}$

構造式から,Si: (Al+Fe³⁺+Fe²⁺+Mn+Mg) 比を 検討してみると,いわゆる stilpnomelane(HUTTON, 1938, その他),松尾鉱山産(MT),川口産(KW)の ものは,約8:7.20~9.44 であるのに対し,山宝鉱山 産(S-1~S-3),尾平鉱山産(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 (Al₂O₃+MgO) – (Fe₂O₃+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 関係の深い 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 $(Al_2O_3+MgO) - (Fe_2O_3+FeO) - MnO$ plotting chemical compositions of stilpnomelanes and manganoan stilpnomelanes (ekmanite).

S-1 \sim S-3: Sampo mine. O-1: Obira mine. KW: Kawaguchi, Shikoku. MT: Matsuo mine (SHIROZU, 1964). E1 \sim 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), GRU-NER, 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.

hhl	S-	-1	S-	-2	M-:	[**
nĸi	d	I	d	I	d	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	$2\mathbf{B}$
	3.43	1.1	3.47	0.4		
			3.35	0.8		
004	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
005	2.546	1.7	2.548	1.3		
•	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
	2.185	0.5	$2.151 \\ 2.133$	$0.3 \\ 0.3$	2.11	2
006	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 α , 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 (Al₂O₃+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、Al₂O₃, MgO の各成分がともに低い値 (Al₂O₃=2.57~3.78 wt.%, MgO=0.46~0.61 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 Table2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よく 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 4Å~2Å 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, doo1 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 MgO+Al₂O₃(wt.%) との関係を求め, Fig. 4 に示 す. MgO+Al₂O₃含有量の低い山宝・尾平両鉱山産試 料は, d₀₀₁=12.8±0.1Å であるのに対して,比較的 高い MgO+Al₂O₃ 含有量を示す松尾鉱山産およびそ の他の試料は、 $d_{001}=12.1_5\pm0.1$ Å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, MgO, Al₂O₈ の各成分について, それぞ れ独立に doo1 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 manganoan stilpnomelane (Fe Kα radiation).
stilpnomelane: Obira (SHIROZU, 1955), EGGLETON (1972). manganoan stilpnomelane: S-1~S-3 (Sampo), Matsuo MT (SHIROZU, 1964), Kawaguchi KW.



Fig. 4 Relation between d_{001} values and (MgO $+Al_2O_8$) 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 MEDE-ŞAN, 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 manganoan stilpnomelane についての加熱実験は, GRUNER (1937), HUTTON (1938), NAGY (1954), BLAKE (1965), KRÄUTNER & MEDEŞAN (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・尾平鉱山産およ 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 KMnO₄ 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, d₀₀₁ 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 3600cm⁻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 $FeO \rightarrow Fe_2O_3$ 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線的性質の差違は、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 Fe^{2+}/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 なった. 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°C および 430°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 °Cと 370 °C付近で同様の発熱現象がみられる. 一方, S-1の manganoan stilpnomelane では,ほとんど 顕著な熱変化は認められない. また,770°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, manganoan stilpnomelane 様鉱物を見い出し,その光学的性質, 化学組成,X線的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—

Sample	$\frac{\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}}{\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}\mathrm{+FeO}}$	d ₀₀₁ [Å]	d ₀₀₁ [Å] Heated at 350℃	
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	
\mathbf{MT}	16.3	12.05		
EG **		12.19	12.35	

Table 3. Changes of d_{001} value after heating at 350°C.

* mol. % of untreated materials.

** Eggleton, R.A. (1972)



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

U.T.: untreated. 350°C: heated at 350°C, 48 hours in air.



Fig. 6 Differential thermal analysis (DTA) patterns of manganoan 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 manganoan stilpnomelane におおむね類似するが、 一般に Al₂O₃、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+Fe³⁺+Fe²⁺+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±0.1Å であり,後者は, 12.1₅±0.1Å 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よく類似することから,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 12.8Å を示すグループは, d_{001} 値 12.1Åを示すグループに比べ,化学組成的に低Al₂O₃, MgO という特徴がある.

(4) 350℃, 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 Fe³⁺/Fe³⁺ 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300~400℃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 (d₀₀₁=12.8Å)と従来報告されている stilpnomelane ~manganoan 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, manganoan stilpnomelane でも同様な可能性が指摘される. さらに結晶構造的研 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 る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 electoron microanalysis of silicates and oxides. *Jour. Geol.*, 76, 382-403.
- BLAKE, R.L. (1965): Iron-phyllosilicates of the Cuyuna district in Minnesota. Amer. Miner., 50, 148-169.
- CARON, J. M. (1970): Étude d'un stilpnomélane des schistés 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
- 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 Kenntuis 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.
- 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. Sb*ornik 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): 山口県藤ケ谷鉱山産の 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 プノメレーンの一種. 鉱雑, 2, (2), 115-120.
- ———— (1964): 高知県松尾鉱山産 manganoan 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.