

熊本県池鶴鉍山産チョコレート鉍の酸化過程について

青木, 義和
工業技術院地質調査所鉍床部鉍石課

<https://doi.org/10.15017/4706219>

出版情報：九州大学理学部研究報告. 地質学之部. 9 (1), pp.23-27, 1969-03-15. 九州大学理学部
バージョン：
権利関係：

熊本県池鶴鉍山産チョコレート鉍の 酸化過程について

青 木 義 和

On the oxidation process of chocolate-colored ore from the
Ikenotsuru mine, Kumamoto Prefecture

By

Yoshikazu AOKI

(Abstract)

The chocolate-colored ore from the Ikenotsuru mine, Kumamoto Prefecture is composed mainly of hausmannite, tephroite, "chocolate material", and a small quantity of rhodochrosite. The oxidation process by weathering in situ of this ore can be expressed by the following schema:

chocolate-colored ore \rightarrow MnO_2 gel \rightarrow manganoan nsutite \rightarrow nsutite.

I. ま え が き

マンガン鉍物あるいはマンガン鉍石が、地表水および地下水の影響で、2次的に酸化する現象は、酸化マンガン鉍物の生成環境および生成過程等を知る上で、鉍物学的にも鉍床学的にも極めて興味ある問題である。それは、天然に産する酸化マンガン鉍物が、2+, 4+ および 3+ (あるいは、2+と4+とがほぼ等量存在するとも考えられている) というマンガンの酸化状態を有し、それが酸化還元環境により、敏感に変化するためと、溶液中に存在する多くの陽イオン、特にアルカリ、アルカリ土類等の大径陽イオンを吸着する場合があるために、酸化マンガン鉍物の生成環境およびその過程が、現在我々が見ることのできる鉍石中に、組織や鉍物共生などとして記録されているからである。

しかし、酸化マンガン鉍物に関する鉍物学的記載報告が多数あるにも拘らず、その生成環境および生成過程等を論じたものは数少なく、しかも1960年以降のことである。BRICKER (1965) は、25°C, 1気圧下における、 $Mn-O_2-H_2O$ 系の種々の酸化マンガン鉍物間の安定関係を実験的に究明し、それを Eh-pH 図として

表わした。また、南部・谷田 (1961, 1964) および南部ら (1968) は、菱マンガン鉍を主とする鉍石、バラ輝石を主とする鉍石の酸化過程、および feitknechtite の成因について、天然の産状から考察を試みた。

筆者は過年、吉村豊文教授と熊本県池鶴鉍山を訪れた際、いわゆるチョコレート鉍 (吉村, 1952, 1967) が、地表水の影響で2次的に酸化した試料を得ることができた。それについて、X線および反射顕微鏡などで調べた結果、チョコレート鉍の酸化過程に関する若干の事実を得ることができたので、それを略述する。

II. 鉍 山 の 概 要

池鶴鉍山は、熊本県球磨郡五木村^{つてひら}土会平^りにあり、土会平より山道を南西に3km余で鉍山に達す (Fig. 1)。

鉍山附近の地質は、古生層と思われる砂岩およびそれに挟まれた粘板岩と千枚珪岩の互層が、北北東-南南西方向にのびており、鉍床は、中央の粘板岩帯に伴う。鉍石は、いわゆる真名子型の鉍石で、チョコレート鉍・栗色炭マン・アヅキ炭マン・鯨節鉍や微粒バラ輝石を混えた珪質鉍等である (吉村, 1952)。

1968年7月29日受理

青木義和：工業技術院地質調査所鉍床部鉍石課

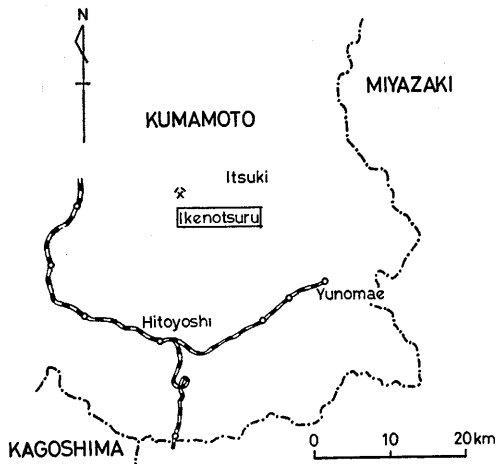


Fig. 1. Index map of the Ikenotsuru mine.

III. 酸化したチョコレート鉱

坑内において、チョコレート鉱が酸化した個所を観察することができなかったため、以下に述べる事実は、貯鉱場で採集した試料についてである。

A. 肉眼観察

代表的な鉱石スケッチを Fig. 2 に示す。試料 No. 1 は、未酸化鉱であるチョコレートをも含む場合で、(A)、(B)、(C)、試料 No. 2 は、酸化鉱のみの場合で、(B)、(C)、(D) とそれぞれ 3 つの部分に分けられる。

(A) は、未酸化鉱のチョコレート鉱で、茶褐色不規則塊状をしており、緻密堅硬で、肉眼的にほとんど均質とみなされる程、構成鉱物は細粒である。これと、多少波うつが全く明瞭な境界面をもって、(B) が接する。この部分は、不規則塊状をなし、緻密堅硬である点においては、(A) と同じだが、光沢のない黒色を呈し、やや輝光沢のある黒色小斑や細脈が若干みられる点で異なる。(C) は、厚さ 2mm 以下の漸移帯をはさんで、(B) より漸移し、不規則層状をなし、黒色金属

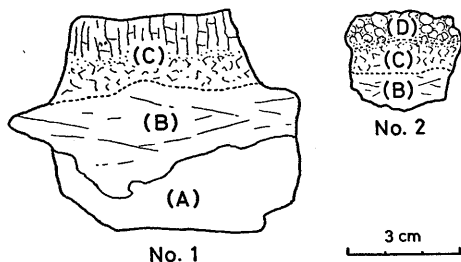


Fig. 2. Sketches of manganese ore specimens, Ikenotsuru mine, Kumamoto Prefecture.

光沢をもつが、割れ目 (crack) のちがいで、さらに 2 つに細分される。つまり、チョコレート鉱に近い部分は、垂貝殻状の割れ目を示し、厚さ 2mm 前後の漸移帯を経て、垂柱状の割れ目をもつ部分となる。この割れ目は、酸化帯の層面にほぼ垂直な柱状で、断面は、やや歪んだ菱形や六辺形をなす。この割れ目を、茶褐色粉状物質が充している場合が多い。試料によっては、この垂柱状の割れ目を有する場合と、欠く場合とがあり、Fig. 2 の試料 No. 1 が前者、試料 No. 2 が後者の例である。これと対をなすかの如く、前者が茶褐色粉状の極く薄い皮膜をかぶっているのみなものに対し、後者の場合は (D) が接する。この部分は、直径 2~5 mm のぶどう状・乳頭状の形態を示し、黒灰色鈍光沢をもち、大小多数の空隙が存在する。

B. 反射顕微鏡による観察

(A) は、細粒のハウスマン鉱およびテフロ石が緻密に集合しており、その中に菱マンガン鉱が稀に点在する。それらを埋めるようにして、“チョコレート物質” (吉村, 1967) がみられる。

(B) では、“チョコレート物質” は完全に消滅し、テフロ石もほとんどみられなくなる。ハウスマン鉱は、蝕まれた状態で残存するが、(A) のものに比べて研磨度が悪く、表面に凹凸が多い。それらを埋め尽すように、ハウスマン鉱より研磨硬度がやや低く、わずかに暗色気味の鉱物がみられる。この鉱物は、後述の X 線粉末廻折により、manganooan nsutite と判明したのであるが、微粒集合体の場合は、ハウスマン鉱よりやや暗色気味だが、粗粒部は、ほとんど明暗の差がなくなる。manganooan nsutite の他に、恐らく非晶質と思われるゲル状物質も散見する。なお、(A) との境界は、(A) に茶褐色の内部反射を有する“チョコレート物質”が存在するので、クロスニコル下で明瞭に見分けられる (第 2 図版—1, 2)。

(C) は、ほぼ nsutite から成るが、(B) との境界附近では、nsutite が manganooan nsutite 中に筋状ないし雲状をなし (第 2 図版—3)、試料 No. 2 の (D) との境界附近では、nsutite の細粒部と粗粒部が環礁状組織を呈し、環礁間の空洞をパーネス鉱が埋め、さらに、最後に再び粗粒の nsutite が沈殿している現象がみられる (第 2 図版—4)。

(D) におけるぶどう状ないし乳頭状の中味は、ほとんどパーネス鉱で、極く薄い manganooan nsutite の皮殻 (厚さ 0.1~0.2 mm) におおわれている (第 2 図版—5)。中味のパーネス鉱もよく観察すると、その皮殻とほぼ同心円状に、厚さ 0.01 mm 前後の薄い

沈殿層の積み重なりが認められる(第2図版-6)。

C. X線粉末廻折による結果

Fig. 3は、Fig. 2に示された(A)、(B)、(C)、(D)各部分の代表的X線粉末廻折図である。

(A)では、反射顕微鏡による観察とほぼ一致し、ハウスマン鉱・テフロ石を主とし、それにわずかに菱マンガン鉱のピークが認められる。しかし、 $2\theta(\text{Fek}\alpha) = 17.0^\circ$ ($d=6.55\text{\AA}$), 25.8° (4.34\AA), 42.3° (2.68\AA)等のピークは、如何なる鉱物による廻折線であるか判定できなかった。

(B)になると、manganooan nsutite が出現するとともに、(A)に比べ、ハウスマン鉱およびテフロ石の各廻折線の強度が、平均25%および72%減少している。しかも、(A)におけるハウスマン鉱およびテフロ石の最強線の比を1:1とすると、酸化の初期段階と思われる(B)においては、約3:1に変化している。もちろん(B)の未酸化の際のハウスマン鉱とテフロ石との量比が、(A)のそれと同じであったか否かは知る由もないが、前述の如く、(A)が肉眼ではほとんど均質とみなされる程なので、未酸化の際の(B)も、ほぼ(A)と同じ状態であったと推定してもよいと思われる。従って、そういう仮定を設けると、(B)の生成期においては、ハウスマン鉱に比べ、テフロ石の溶脱が著しかったと言える。

ところが、(C)においては、ハウスマン鉱の廻折線も全く現れず、未酸化時の構成鉱物は全て消失したと思われ、nsutiteの廻折線のみが顕著である。Fig. 3には、クリプトメレーンの廻折線が弱く現れているが、これは、前述した亜柱状の割れ目に沿って、後から沈殿した茶褐色粉状物質によるもので、(C)のうちでも、前述の割れ目のない部分では、クリプトメレーンの廻折線は現れない。

さらに、試料 No. 2の(D)は、Fig. 3で明らかのように、パーネス鉱とmanganooan nsutiteとから成る。

IV. 考 察

以上の肉眼および反射顕微鏡による観察、X線粉末廻折による結果から、4部分の構成鉱物およびその量比を定性的に吟味してみると、次の如き結果を得る。

(A): ハウスマン鉱 > テフロ石 > “チョコレート物質” >> 菱マンガン鉱

(B): manganooan nsutite > ハウスマン鉱 > 非晶質物質 >> テフロ石

(C): nsutite, (クリプトメレーン)

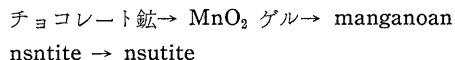
(D): パーネス鉱 > manganooan nsutite

以上の結果から、チョコレート鉱の酸化過程を考察してみる。未酸化鉱であるチョコレート鉱は、ハウスマン鉱・テフロ石・“チョコレート物質”を主とし、極く少量の菱マンガン鉱を混えるが、酸化初期の(B)においては、菱マンガン鉱はもちろんのこと、テフロ石が著しく酸化変質し、珪酸分を溶脱し、まず非晶質の MnO_2 ゲルを生じ、次いでmanganooan nsutiteを生じたと思われる。この場合、“チョコレート物質”は、恐らくテフロ石以上に早期に酸化変質をこうむったものと考えられる。この時期におけるハウスマン鉱は、反射顕微鏡下でみられるように、manganooan nsutiteに蝕まれた如き様相を呈しているながらも、なお残存しているので、準安定状態を保っているであろう。

ところが、(C)の時期に至ると、さらに酸化が進行し、manganooan nsutiteがnsutiteと化し、(B)において残存していたハウスマン鉱も、完全に消滅し、nsutite化した。ZWICKERら(1962)によると、nsutiteおよびmanganooan nsutiteの一般式は、 $\text{Mn}_{1-x}^{4+}\text{Mn}_x^{2+}\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ で示され、そのうち、前者は $x=0.06-0.07$ 、後者は $x=0.16$ であり、同構造を示すとされている。従って、(C)のnsutite鉱石にみられる2種の割れ目は、 Mn^{2+} に対し、イオン半径の小さい Mn^{4+} が増加するので、体積の縮少が起るためと思われる。しかし、如何なる理由で亜柱状および亜柱状という2種の割れ目を生じたかは判然としない。なお、割れ目が亜柱状の場合、その方向が、結晶学的方位と何らかの関係をもつのではないかと予想して、X線単結晶法を用いて検討したが、よい結果は得られなかった。

チョコレート鉱のin situにおける酸化過程は、上述の(A)→(B)→(C)までで、(D)は、鉱石組織より、Mnその他を溶かし込んだ溶液によって運搬され、沈殿したものである。(C)の割れ目にしみ込んだクリプトメレーンも同様と考えられる。

このように考えると、ハウスマン鉱・テフロ石・“チョコレート物質”を主とするチョコレート鉱は、地表水の影響によりin situで、次の如き酸化過程を経る。即ち、



である。なお、筆者が過去において、他の4鉱山のチョコレート鉱の酸化過程について、検討した結果、次

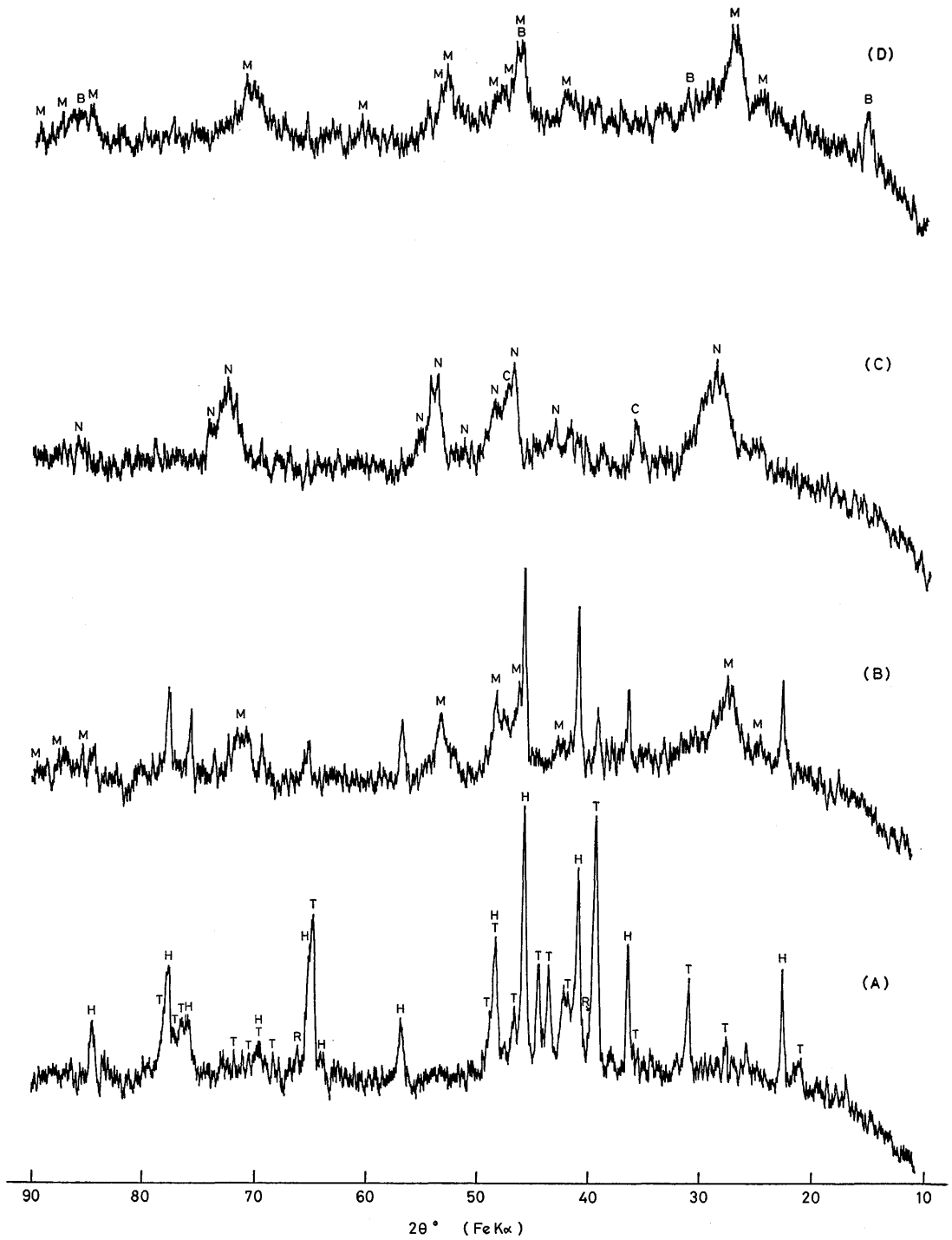


Fig. 3. X-ray powder patterns of some manganese ores.
 B: birnessite C: cryptomelane H: hausmannite
 M: manganon nsutite N: nsutite
 R: rhodochrosite T: tephroite

のようであった。

宮崎県上倉永鉍山：チヨコレート鉍→ MnO_2 ゲル→パーネス鉍→nsutite

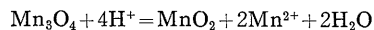
熊本県折立鉍山：チヨコレート鉍→ MnO_2 ゲル→パーネス鉍→nsutite

徳島県土須鉍山：チヨコレート鉍→ MnO_2 ゲル→nsutite

長野県桐木鉍山：チヨコレート鉍→ MnO_2 ゲル→nsutite

即ち、 MnO_2 ゲル生成後、パーネス鉍を経て nsutite になる場合と、直接 nsutite になる場合とがある。今回の池鶴鉍山の場合は、パーネス鉍が生成されず、manganooan nsutite を経て、nsutite になるという点で特異である。

しかし、BRICKER (1965) によると、 Mn_3O_4 の懸濁液を酸性にした時、



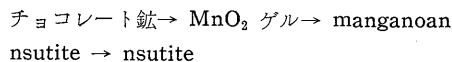
なる反応が起り、 δ - MnO_2^* を生ずるが、さらに酸性度を強めると、 γ - MnO_2^{**} ができるという。従って、池鶴鉍山の場合、酸化条件としては、土須および桐木鉍山の場合に近いものであろう。

一般に、炭酸塩を含むマンガン鉍石が酸化すると、パーネス鉍がまず生じ、次いで nsutite となり、その中間に稀に manganooan nsutite を生ずることもある(南部・谷田, 1961; BRICKER, 1965)。酸化の要因となる地表水の化学的性質の差異および未酸化鉍の鉍物組成の差異などがあるとはいえ、池鶴鉍山の場合、パーネス鉍が生成されず、manganooan nsutite および nsutite が生じたという事は、より強い酸性のもとで酸化作用が進行したのであろう。

V. 結 論

ハウスマン鉍・テフロ石・“チヨコレート物質”お

よび少量の菱マンガン鉍からなる熊本県池鶴鉍山産のチヨコレート鉍は、地表水の影響により、次のような過程で酸化された。



一般に、チヨコレート鉍が2次的に酸化されると、 MnO_2 ゲル生成後、パーネス鉍を経て、nsutite になる場合と、直接 nsutite ができる場合とがあるが、池鶴鉍山の場合のように、パーネス鉍が生成されず、しかも、nsutite 生成前に、manganooan nsutite が生ずるという事は、比較的稀な例である。

引 用 文 献

- BRICKER, O. (1965): Some stability relations in the system $Mn-O_2-H_2O$ at $25^\circ C$ and one atmosphere total pressure. *Amer. Mineral.*, **50**, 1296-1354.
- 南部松夫・谷田勝俊(1961): 岩手県豊口鉍山における二酸化マンガン鉍物の漸移関係について. 岩鉍, **45**, (2), 39-48.
- ・———(1964): 岩手県滝鉍山におけるマンガン鉍床の酸化—とくに非晶質二酸化マンガン鉍の生成について. 岩鉍, **51**, (6), 222-232.
- ・———・北村強・古村民司(1968): 岩手県野田玉川鉍山産 Feitknechtite とその成因. 岩鉍, **59**, (3), 91-107.
- 吉村豊文(1952): 日本のマンガン鉍床. 567頁, マンガン研究会.
- (1967): 日本のマンガン鉍床補遺(前編), 485頁, 吉村豊文教授記念事業会.
- ZWICKER, W. K., GROENEVELD MEIJER, W.O.J. and JAFFE, H.W. (1962): Nsutite—A widespread manganese oxide mineral. *Amer. Mineral.*, **47**, 246-266.

* 天然では、パーネス鉍に相当する。

**天然では、nsutite および manganooan nsutite に相当するが、前者の方がより酸化の進んだ場合に生じ、しかも安定である。

青 木 義 和

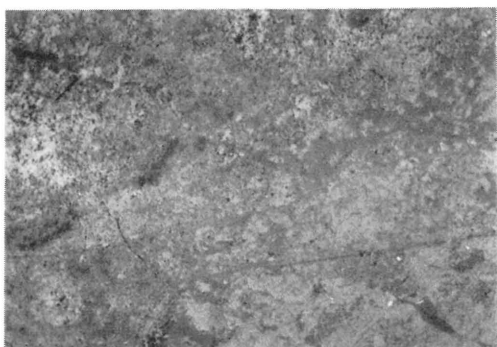
熊本県池鶴鉾山産チョコレート鉾の酸化過程について

第 2 図 版

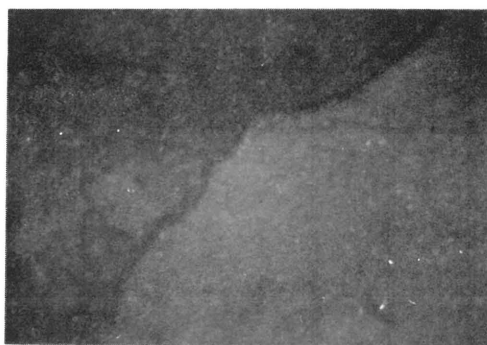
第 2 図 版 説 明

Photomicrographs of polished sections of some manganese ores from the Ikenotsuru mine, Kumamoto Prefecture.

1. Boundary part between (A) and (B) of fig. 2.
Lower right part is (A) and upper left one is (B). Open nicol.
2. Ditto. Crossed nicols.
3. Boundary part between (B) and (C) of fig. 2.
Groundmass consists of extremely fine-grained aggregate of manganoan nsutite crystals. The light gray part is coarse-grained nsutite. Open nicol.
4. Nsutite showing atoll texture. Open nicol.
5. Birnessite (gray) surrounded by manganoan nsutite (white). Upper left corner is a cavity. Open nicol.
6. Birnessite showing concentrically zoned collomorphic texture. Open nicol.



1



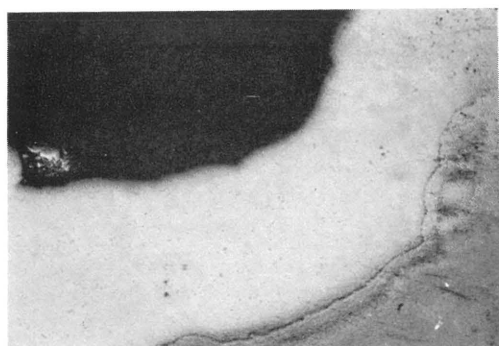
2



3



4



5



6

0 0.2mm

青木：チヨコレート鉱の酸化過程