

鹿児島県大和鉱山産珪酸バナジウム鉱物

吉村, 豊文
九州大学理学部

桃井, 斉
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4738247>

出版情報：九州大学理学部研究報告. 地質学之部. 7 (1), pp.85-90, 1964-03-30. 九州大学理学部
バージョン：
権利関係：

鹿児島県大和鉱山産珪酸バナジウム鉱物

吉村豊文・桃井 斉

Vanadium Silicate Minerals from the Yamato Mine, Kagoshima Prefecture, Japan

Toyofumi YOSHIMURA and Hitoshi MOMOI

(Abstract)

Several rare minerals of vanadium silicate were found in the manganese ore from the Yamato mine, Amami-Oshima Island, the largest of the southern islands of Kagoshima Prefecture. They have been determined as yamatoite (manganovanadium garnet), haradaite (strontian vanadium silicate), and manganovan roscoelite. Also ardenite, a sort of vanadian epidote, is seen, but not yet determined. Reports on yamatoite and haradaite are now in preparation. So this paper deals mainly with their paragenesis and some details on roscoelite.

The roscoelite from the Yamato mine is the first occurrence of this mineral in Japan. It is found as veinlets cutting the rhodonite ore or the silicified wall rock, sometimes also disseminated. Associating minerals are yamatoite, haradaite, barite, rhodonite, rhodochrosite, albite, and quartz. Dark green roscoelite flakes show distinct pleochroism under the microscope, from pale greenish yellow to dark bluish or brownish green. Refractive indices, $\beta = \gamma = 1.669$, and nearly uniaxial. Optical character negative. Roscoelite was examined spectrochemically with the results that V, Mn, Si, Al, Fe, and K were contained as main constituents. X-ray powder data show that the type of polymorphism of this mineral is $2M_1$, not in accord with the previous data ($1M$ type for roscoelite). So this mineral may be called 2-layer manganovan roscoelite.

I 緒 言

近年米国を中心としてバナジウム鉱物の研究が著しく進展し、多くの新鉱物が記載されつつある。しかし大部分がバナジン酸塩やその加水物であり、珪酸塩についてはロスコー石とアルデンナイトの2種しか知られていない。わが国においてバナジウム鉱物は、戦後始めて岡本・桜井・加藤(1959)によりデクルワゾー石・モットラム石の2つのバナジン酸塩鉱物が記載された。今回鹿児島県大和鉱山より大和石(バナジウムざくろ石)・原田石($Sr \cdot V$ 珪酸塩)・ロスコー石の2つの新鉱物と1新産鉱物が確認された。2つの新鉱物についてはそれぞれの論文が別に用意されている。本報文ではバナジウムを含むこれら鉱物の産状とロスコー石の産状と諸性質を報告することにしたい。

これらのバナジウム鉱物は、1957年吉村が大和鉱山より神戸製鋼所高知工場に送られた鉱石中から発見した。検鏡を行った程度では鏡下でも美しい緑黄色の珍しいざくろ石と青緑色で一見 fuchsite に似た雲母類似の鉱物であることが判明した。またこの鉱石を切る美緑色の細脈があり、この部分は上記の fuchsite 類似の鉱物のみよりなるが、fuchsite とは光学方位や多色性が相違することも分った。これらがバナジウムを主成分とする珪酸塩鉱物であることが判明したのは分光分析を試みた結果である。

ロスコー石は暗褐色で、その上に黒色物で汚染されているものから、緑色で fuchsite に似ているものまで色々あり、この傾向がさらに進展すれば原田石としたものにまで変化するように一見考えられるが、

これは単にバナジウム鉱化作用の順序を示すだけで、鉱物としては褐色—緑色の幅のあるロスコー石と原田石の2種を考えれば足りるであろう。

II 大和鉱山におけるバナジウム鉱物の産状

大和鉱山は鹿児島県大島郡大和村にあり、奄美大島における最大のマンガン鉱山である。この鉱山のマンガン鉱床および鉱物については吉村 (1940—41) ; 波多江・白水・桃井 (1962) によって報告されているので詳細は省略する。

バナジウム鉱物を産したのは、西鉱体の北側に接するB断層 (吉村, 1940—41) に沿って鉱体の上盤中に発達した約 300t 程度の沸上り富鉱体の上盤側である。1962年の調査の際は、すでにその部分は採掘を終り、崩壊していて詳細な産状を知ることはできなかった。富鉱体の中心部はブラウン鉱とばら輝石よりなり、それを取りまいて炭酸塩質の鉱石の発達した鉱体で、上盤との接触部にはしばしば巾 1~3mm の硫化鉱物が脈状に入っている。バナジウム鉱物はこのような部分に産し、緑色に鉱染または細脈として進入した産状を示す。またこのような硫化鉱が見られず、直接母岩と接するばら輝石鉱でも同様なバナジウム鉱物の鉱染が見られる。硫化鉱が進入している部分では、鉱石全般に石墨化が見られる。硫化鉱は黄銅鉱・輝水鉛鉱からなり、その他 Ni, Co の存在も分光分析によって認められた。なおこれらの間に孔雀石が2次的にできており、一部はばら輝石鉱中にも散点している。

III マンガンロスコー石 (Manganooan roscoelite)

大和鉱山に産するロスコー石は、バナジウムざくろ石質ばら輝石鉱石中に斑点状または細脈状をなして産する。まれには石英・黒雲母質母岩を切る暗緑色の脈中に産する。さらにこれらの細脈は引続き行われた炭酸塩化作用による細脈によって切られている。マンガンロスコー石は肉眼で暗緑色~黒色を示し、大きさも 0.5mm 以下であるが、母岩を切る脈中では 1mm に達することがある。ばら輝石鉱石中では脈状のほか、脈の周囲に鉱染状に産し、ばら輝石・バナジウムざくろ石・石英と共生している。脈中のロスコー石は原田石・重晶石・石英と共生し、まれにアルデンナイト (ardennite) らしい未確認鉱物およびバナジウムざくろ石と共生する。重晶石は第2表のX線粉末線に示されるように、 SrSO_4 成分は少ないものである。またアルデンナイトとしたものは薄片中にまれに見られるもので、褐簾石に似ており、淡黄色から帯緑青色への著しい多色性を示す。試料が少ないのでまだ充分な同定は行われていない。

大和鉱山産のマンガンロスコー石は屈折率 $\beta=1.669\pm 0.002$ (浸液法) である。従来知られている値は $\beta=1.685$ (WRIGHT, 1914), 1.63 (WELLS and BRANNOCK, 1946)。 $X < Y \approx Z$ の吸収を示し多色性は顕著で $X=$ 帯緑黄色, $Y, Z=$ 暗緑色また暗褐緑を呈す。化学組成は完全分析を行うほど試料が得られなかったので、中型石英分光器により分光分析を行った。その結果 V, Al, Si, K, Mn, Fe を主成分として、Mg, Ni, Cu を副成分として含むことが分った。次に X-ray diffractometer を用いて X 線粉末回折線を求めた結果を第1表に示す。さらに雲母族において通常認められる多形の関係を本鉱物について検討するために、 $2.5\text{\AA} \sim 4.5\text{\AA}$ の反射について天然産の金雲母 ($2M_1$ 型・ $1M$ 型) とロスコー石 ($1M$ 型) を比較して示したのが第1図である。明らかに $2M_1$ 型との一致が見られる。そこで $2M_1$ 型の指数付けを行ない、Q 値と格子常数を計算した。 $a=5.26\text{\AA}$, $b=9.16\text{\AA}$, $c=20.09\text{\AA}$, $\beta=95^\circ 22'$ である。

ロスコー石の記載は古く19世紀より現在に至るまで非常に多い。この大部分は米国のコロラド州を中心に広く分布する U-V 鉱床としての堆積岩中のものである。しかし充分な鉱物学的記載を行っているものは意外に少なく、現在なお不充分と思われる。化学組成についての研究は WELLS and BRANNOCK (1946) によりコロラド州の堆積岩中のものについて行なわれた。その結果白雲母中の8面体の位置にある Al を V で置換したものであり、 $\text{K}(\text{V}^{III}, \text{Al})_2(\text{Al}, \text{Si}_3)_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ という化学式が与えられ、さらに8面体の位置に Fe, Mg, Mn 等の2価の金属が入り得ることを示した。その後 FOSTER (1959) はこの8面

Table 1. X-ray powder data of the manganoan roscoelite from the Yamato mine, Kagoshima Prefecture

I	d(Å)	Qobs. x10 ⁻⁴	Qcalc. x10 ⁻⁴	hkl
67	9.97	101	100	002
14	5.00	400	401	004
6	4.52	489	490	11 $\bar{1}$
4	4.16	578	577	022
6	3.916	652	653	11 $\bar{3}$
4	3.778	701	702	023
4	3.513	810	810	11 $\bar{4}$
100	3.324	905	901	006
7	3.227	960	959	114
4	3.137	1016	1017	11 $\bar{5}$
8	3.009	1104	1103	025
9	2.883	1203	1203	115
7	2.803	1273	1272	11 $\bar{6}$
10	2.598	1482	1485	20 $\bar{2}$
30	2.498	1603	1602	008
8	2.414	1716	1710 1721	20 $\bar{4}$ 133
4	2.241	1991	1973 2010	13 $\bar{5}$ 20 $\bar{4}$
6	2.162	2139	2135	20 $\bar{6}$
7	2.118	2229	2228	136
76	1.999	2503	2503	00.10
5	1.669	2590	3588	2.0.10
5	1.525	4300	4300	060

Filtered FeK α radiation, $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$.
Qcalc. based on $a = 5.260 \text{ \AA}$, $b = 9.150 \text{ \AA}$
 $c = 20.08 \text{ \AA}$, and $\beta = 95^\circ 22'$.

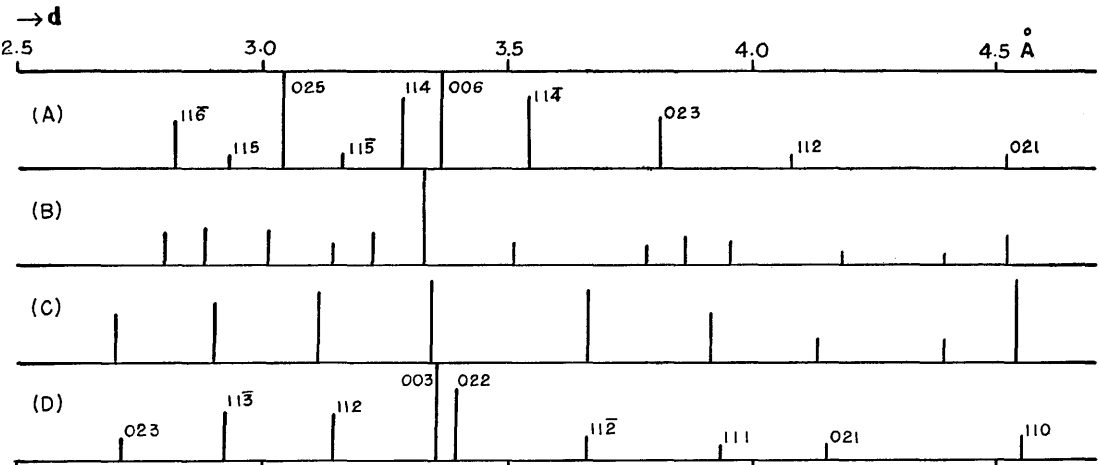


Figure 1. X-ray powder patterns from 2.5 Å to 4.5 Å for roscoelites and phlogopites in nature.

- (A) Phlogopite (2M₁), YODER and EUGSTER (1954)
 (B) Roscoelite from the Yamato mine, in this paper.
 (C) Roscoelite (1M), HEINRICH and LEVINSON (1955).
 (D) Phlogopite (1M), SMITH and YODER (1956).

体の位置に4個のVが存在することを指摘した。X線の研究は HEINRICH and LEVINSON (1955) によりカリフォルニア産のものについてなされ、X線粉末写真の結果から1M型の1層構造を有することを明らかにした。大和鉱山産のロスコー石は上述のように明らかに雲母類に多い2層構造を有し、またMnをかなり含む点で従来のロスコー石と異なる。しかしVを主成分として含む点や光学性から考えて明らかにロスコー石の1種である。文献にあるようにロスコー石だけが1M型だけというのも不自然ではなからうか。すなわち大和鉱山産のロスコー石は2-layer manganoan roscoelite と呼ぶのがよいと思われる。

IV 大和石 (Yamatoite, manganese vanadium garnet)

マンガンを主成分とするバナジウムざくろ石は大和鉱山で始めて発見された新鉱物である。ばら輝石質鉍石中に濃集して黄緑色～暗緑色の緻密塊として産するほか、母岩を切る原田石・ロスコー石脈の周辺部に粒状または細い帯状に産する。一般に鉍体が上盤(輝緑凝灰岩・黒色頁岩・蛇紋岩)に接する部分に多く産する。大きさは平均して0.3 mm程度であるが、とくに蛇紋岩を交代したと思われる部分では粗粒(1mm位)である。共生鉱物にはばら輝石・ロスコー石・原田石・曹長石・蛇紋石(アンチゴライト)・菱マンガン鉍・石英等がある。

光学的に等方性であり、鏡下では6角形まれに4角形の自形断面を示すが、ばら輝石と接する時は他形の不規則塊状である。屈折率は $n_D = 1.855 \pm 0.004$ 、比重は3.91であ

る。

蛇紋石と共生する粗粒の部分からほとんど純粋の試料を集めることが出来、化学分析を行った結果を第2表に示す。この結果は理想式 $(Ca, Mn)_3V_2Si_3O_{12}$, $Ca:Mn \geq 1:1$ とよく一致していると考えられる。

Table 2. Chemical composition of the manganian goldmanite from the Yamato mine, Kagoshima Prefecture

	Wt. %	Mol. ratio	Atomic ratio O=12.000	
SiO ₂	35.76	5954	Si	3.046
TiO ₂	0.11	14	Ti	0.007
Al ₂ O ₃	11.96	192	Al'''	0.196
V ₂ O ₃	24.90	1661	V'''	1.700
Fe ₂ O ₃	1.13	71	Fe'''	0.073
MnO	15.92	2244	Mn	1.148
MgO	0.08	21	Mg	0.011
CaO	19.28	3438	Ca	1.759
Na ₂ O	0.25	40	Na	0.040
K ₂ O	0.04	4	K	0.004
H ₂ O*	0.54			
H ₂ O-	0.10			
Total	100.07			

Analyst: Hitoshi MOMOI

V 原 田 石 (Haradaite)*

原田石は上述のようにばら輝石質鉱石などを切る細脈として産する新鉱物である。ばら輝石に混じ、あるいは斑点状をなしてロスコー石とも共生して産することがある。肉眼では美緑色を呈し、劈開の顕著な斜方晶系に属する板状結晶で、平均 2~3mm であるが最大径 3cm に達するものもある。鏡下ではきわめて顕著な多色性（無色~明緑青色）があり、屈折率 1.71~1.74, (+)2V=80° の光学性を有する。伊藤順の分析結果によると理想式は $SrVSi_2O_7$ で示され、Ba·Ca·Al·Mn·Fe等を若干含む。X線粉末回折の結果を第3表に示す。

VI バナジウム鉱化作用

バナジウム鉱化作用がどのようにして行われたかを知る一つの手段として、母岩のV含有量をしらべた。主要マンガン鉱体の下盤側に厚く発達する黒色粘板岩（大坑坑々口より70mの地点）においてはV含有量は190ppm、西鉱体の北側に沿って薄く分布する輝緑岩（西鉱体2中段北側探鉱坑道）のV含有量は340ppm、バナジウム鉱物類と直接する輝緑凝灰岩中では800ppmであった。これら母岩のV含有量は従来の地球化学的資料から見ればいずれもとくにVの濃縮が行われているとは考えられない。普通のV含有量を示している。直接する輝緑凝灰岩のみに若干のVの濃縮が認められる。この岩石は前述した黒雲母・石英質母岩と共生し、漸移関係も認められる。

近年日本のマンガン鉱床の母岩中にしばしばウランの濃縮が報告されている (HAMACHI, 1962)。それはマンガン鉱床の上盤または下盤で鉱体よりややなれた（数m程度）ところに薄層をなす黒色頁岩の中

* 1962年6月 日本鉱物学会年會において渡辺武男・伊藤順・加藤昭・福田俊二・筆者等によって共同提案された新鉱物である。

X線粉末回折線を第3表に示す。格子常数は $a_0=11.974$ Å であり、従来知られている Ca ざくろ石類に近い値を示す。共生する蛇紋石の X 線粉末回折の結果も第3表に示す。この (hkl) 反射からみれば、この鉱物はアンチゴライトである。

大和鉱山産バナジウムざくろ石は manganian goldmannite と呼ぶべきものである。Goldmannite 分子 $Ca_3V_2Si_3O_{12}$ と略等量、わずかに劣る mol 比の $Mn_3V_2Si_3O_{12}$ を含む。すなわち $Ca_3V_2Si_3O_{12}$ と $Mn_3V_2Si_3O_{12}$ の丁度中間に相当するものであり、ざくろ石族のように化学成分の充分研究された鉱物ではこのような中間の化学組成のものに対しては新鉱物名を提案すべきでない。しかし端成分の1つとして、yamatoite 分子 $Mn_3V_2Si_3O_{12}$ を考えることは今回の大和鉱山産のバナジウムざくろ石の研究から必要になったものとする。人工合成によりこの端成分のざくろ石の詳細な性質が明らかになれば、その時には大和石の名前も実在のバナジウムざくろ石として定義できるであろうし、天然にこの成分の鉱物が発見されるならば、大和石 (yamatoite) として実在の鉱物として承認されるであろう。

Table 3. X-ray powder data of the manganoan goldmanite, haradaite, antigorite, and barite from the Yamato mine, Kagoshima Prefecture

Manganoan goldmanite		Antigorite		Haradaite		Barite	
I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
29	2.995	77	7.40	35	7.30	13	4.32
53	2.678	5	4.62	5	4.04	20	3.89
3	2.553	7	4.52	50	3.66	30	3.57
38	2.445	4	4.02	5	3.59	56	3.44
11	2.349	37	3.65	5	3.46	40	3.32
12	2.186	3	3.34	8	3.25	40	3.10
18	1.942	4	3.20	20	3.20	24	2.83
5	1.894	15	2.52	10	2.88	30	2.73
7	1.729	8	2.44	8	2.86	10	2.48
21	1.6609	4	2.19	5	2.66	13	2.32
40	1.6001	3	2.15	12	2.56	12	2.21
8	1.4970	3	2.09	5	2.44	38	2.11
9	1.3388	3	2.02	4	2.41	10	2.05
10	1.3060	5	1.793	8	2.31	4	1.926
7	1.2760	5	1.570	4	2.12	12	1.854
3	1.2093	8	1.540	4	2.06	8	1.754
8	1.1123			5	1.946	11	1.671
8	1.0931			5	1.874	5	1.637
				5	1.829	7	1.590
				3	1.520	6	1.531
				5	1.464	5	1.473
				5	1.422	7	1.425
				5	1.283	6	1.402
						7	1.382
						4	1.361
						7	1.321

Filtered FeK α radiation, $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$.

に、または同様の位置にある破碎された黒色頁岩の中に U が濃縮しているという。この部分にはまた必ずとはいえないが V が濃縮している。大和鉱山においても主要鉱体の上盤側に V がとくに濃縮した部分がある。そこでバナジウムの鉱化作用として次のような3つの場合が考えられる。

(1) ばら輝石の鉱化作用より前にバナジウム粘板岩が存在して、大和石の一部はこの粘板岩から V を供給された。

(2) 大和鉱山のマンガン鉱化作用の最盛期であるばら輝石自身の鉱化作用中にバナジウムも含まれていた。

(3) 硫化鉱に先行する熱水作用がバナジウムに富んでおり、ばら輝石鉱を交代しバナジウムざくろ石の大部分を形成した。

いずれの場合にせよ、大和石の形成後に V のほかに Ca, Sr, Ba, K などのアルカリ土およびアルカリ金属に富んだ熱水液が上昇し、原田石・ロスコー石・重晶石の脈を形成したと解釈できる。この時期に大和石は脈の周囲で grain growth を起し、粗粒になっている。

バナジウム鉱化作用より晩期と思われるものにつぎの2つがある。

(a) 硫化鉱の鉱化作用が行なわれ破碎帯ないし、ばら輝石鉱と母岩の塊界部などに黄銅鉱や輝水鉛鉱を

沈澱させた。

(b) 炭酸塩化作用が行われた。すなわちマンガン鉱石中では菱マンガン鉱を母岩中では方解石を2次に形成した。

謝 辞

本研究に際し貴重な討論と教示を戴いた東京大学渡辺武男教授・伊藤順博士・加藤昭博士・九州大学白水晴雄助教授・住友金属工業株式会社吉永真弓博士に、また貴重な標本を戴いた桜井欽一博士および大和鉱山の土居建夫技師に心より感謝する。なおこの研究の一部に文部省科学研究費を用いた。

引 用 文 献

- FOSER, M. D. (1959): Chemical study of the mineralized clay. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, (320), 121~132.
- HAMACHI, Tadao (1962): Uraniferous pelitic sediments closely related to manganese ore deposits in Japan. *Japan Jour. Geol. Geogr.*, **33**, (2-4), 53~72.
- 波多江信広・白水晴雄・桃井斉 (1962): 鹿児島県奄美大島マンガン鉱床調査報告. 鹿児島県, 29pp.
- HEINRICH, E. Wm. and LEVISON, A. A. (1955): Studies in the mica group; X-ray data for roscoelite and barium-muscovite. *Amer. Jour. Sci.*, **253**, 39~43.
- 岡本要八郎・桜井欽一・加藤昭 (1959): 福岡県三吉野鉱山産デクルワゾー石. 鉱物雑, **4**, (3), 192~197.
- 桜井欽一・加藤昭 (1959): 山口県宗国鉱山産モットラム石. 鉱物雑, **4**, (1, 2), 52~55.
- SMITH, J. V. and YODER, H. S. (1956): Studies of mica polymorphs. *Mineral. Mag.*, **31**, 209~235.
- WELLS, R. C. and BRANNOCK, W. W. (1946): The composition of roscoelite. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, (950), 121~127.
- WRIGHT, F. E. (1914): The optical properties of roscoelite. *Amer. Jour. Sci.*, Ser. 4, **38**, 305~308.
- YODER, H. S. and EUGSTER, H. P. (1954): Phlogopite synthesis. *Geochim. et cosmoch. Acta*, **6**, 157~185.
- 吉村豊文 (1940-41): 鹿児島県大和鉱山の地質および鉱床. 岩鉱, **24**, (6), 235~243; **25**, (1), 21~29.
- 吉村豊文・白水晴雄・桃井斉 (1962): 奄美大島のマンガン鉱床と鉱物 (要旨). 地質雑, **68**, (802), 397.