

第1図 三子山鉍山付近の位置交通図

部層上部の砂層中に賦存するものについて記載する。

二酸化マンガン鉍の濃集部は、つねに石英砂層にはさまれる厚さ数 cm の粘土層の上位にある。粘土層は砂層とともに斜層理の発達が著しいが、粘土層が水平になる付近では、多量の二酸化マンガン鉍が認められる。二酸化マンガン鉍濃集部のさまざまな産状を Plate 26-2~5 に示す。この二酸化マンガン鉍は、詳細に観察するとすべて石英砂粒の間隙を充填する膠結物として産出する。砂粒から分離されたものを双眼顕微鏡で観察すると、黒色を呈し、表面は粗く、多孔質で、貝殻状断口をもち、まれに結晶面の一部と多数の条線が認められる。

### 3. 反射顕微鏡および EPMA による観察

反射顕微鏡下では、二酸化マンガン鉍には帯状構造が認められ、砂粒に直接する部分は反射強度が大きく、中心部では強度が落ちる。両者とも反射光の色相には大差なく、ともに黄白色を呈し、多色性はほとんど認められない。クロスニコル下では異方性が強く、黄灰色~黄暗灰色を示す。反射顕微鏡像を Plate 27-1 に示す。

二酸化マンガン鉍の帯状構造について、EPMA を用い、吸収電子線像を観察したところ、反射顕微鏡像で見るより多数の累帯が認められる (Plate 27-3)。この部分の定性分析の結果、Mn のほか、K および Ba が検出され

た。K K $\alpha$  および Ba L $\alpha$  の X 線像について検討すると Plate 27-4, 5 で見られるように、反射の強い部分は K に富み、弱い部分は Ba に富むことが判明した。これだけの事実から速断はできないが、たとえば前者はクリプトメレーン鉍、後者はホランド鉍のような鉍物からなると推測される。この両者を分離するのはきわめて困難なので、試料全体について化学分析・X線回折および示差熱・熱重量分析を行なった。

### 4. 化学分析

石英砂粒からの鉍物分離は、試料を 170 メッシュと 200 メッシュの間の粒度に砕き、ヨウ化メチレンの重液を用い、重液の底に完全に沈んだものだけを採集して行なった。

分離後、双眼顕微鏡で観察したところ、ごく少量の石英粒が混在、またはマンガン結晶に付着しており、これらを完全に除去することはできなかった。マンガン鉍物の比重をパーマン比重計で、四塩化炭素を用いて測定したところ、数回試みても 3.8 以上にならず、クリプトメレーン鉍の比重が 4.2 以上であるのに比べて軽い。この原因はおそらく、この鉍物が多孔質であるなどのため、このような見掛け比重を示すものと思われる。

化学分析は、主として原子吸光法で行なった。分析操

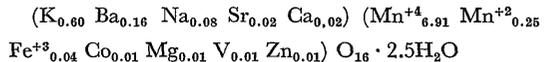
第1表 化学分析表

MnO <sub>2</sub>	79.30%
MnO	2.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.64
CuO	0.02
CoO	0.13
MoO <sub>3</sub>	0.04
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09
ZnO	0.11
MgO	0.07
CaO	0.11
SrO	0.27
BaO	3.29
Na <sub>2</sub> O	0.31
K <sub>2</sub> O	3.70
H <sub>2</sub> O(+)	3.01
H <sub>2</sub> O(-)	0.72
SiO <sub>2</sub>	4.09

Total 99.74

(分析: 寺島 滋)

化学分析値から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は混在する斜長石の疑いが濃いため除外し、酸素数を16個として化学式を組み立てると、つぎのような式が得られる。



または、簡略にして (K, Ba) Mn<sub>7</sub>O<sub>16</sub> · 2.5H<sub>2</sub>O

この組成は、クリプトメレーン鉱に相当する。

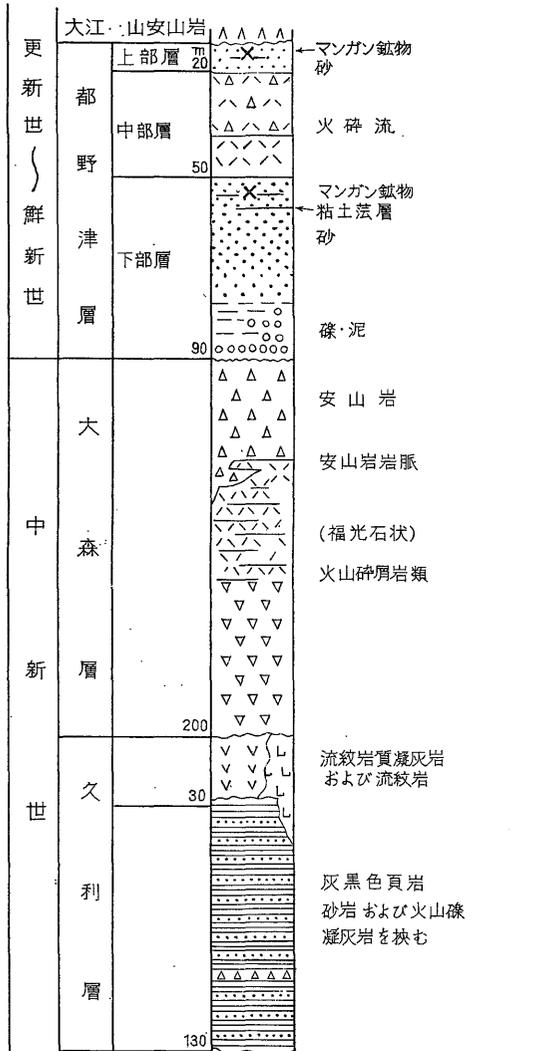
### 5. 粉末法によるX線回折

粉末試料のX線回折を理学電機製ガイガーフレックスで行なった。その結果を第2表に示す。試料中に混在する石英の回折線が数本認められたが、これらは表から除外した。回折線のパターンはクリプトメレーン鉱にほぼ一致する。この結果をもちいると、クリプトメレーン

第2表 三子山珪砂鉱床中の二酸化マンガン鉱のX線回折

d	I	hkl
6.97	100	110
4.92	70	200
3.48	10	220
3.24	20	
3.12	80	310
2.396	80	{410 211
2.203	15	{420 221
2.156	35	301
1.831	20	{520 411
1.541	20	521
1.427	10	002

Fe Kα; Mn フィルター;  
35 kV, 10mA; 1°-0.3-1°;  
0.5°/min; 800 c.p.s-2sec.

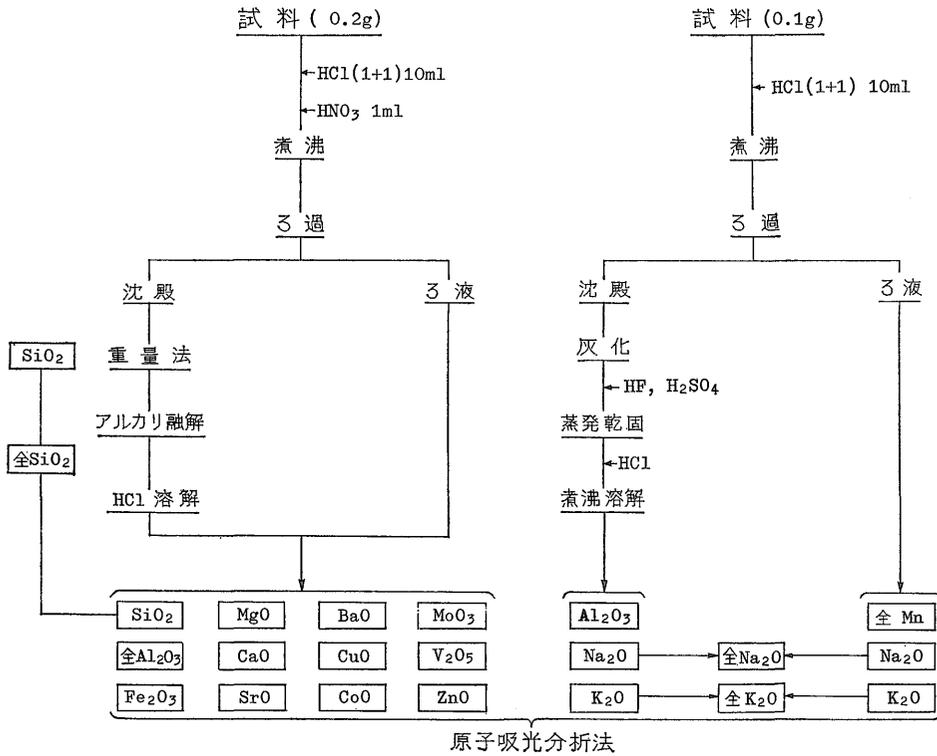


(植田芳郎の原図を一部修正)

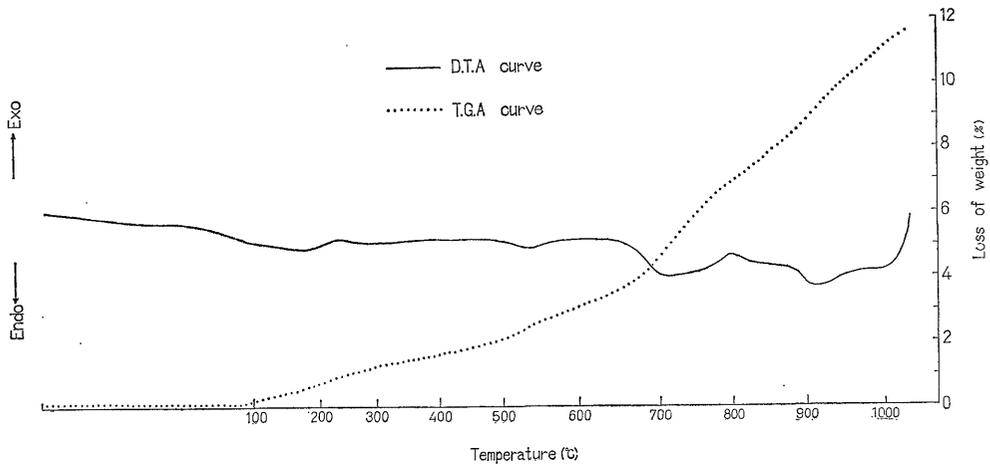
第2図 三子山周辺地域層序概念図

作の概略を第3図に示す。珪素・アルミニウム・マグネシウム・カルシウム・ストロンチウム・バリウム・モリブデン・バナジウムは亜酸化窒素-アセチレン炎で、その他は空気-アセチレン炎を用いて定量した。水分(H<sub>2</sub>O+)は1000°Cに加熱して追出したものを全水分として、これから105~110°Cで乾燥させた時の減量(H<sub>2</sub>O-)を差し引いて求めた。二酸化マンガンは、しゅう酸法によった。

化学分析の結果は第1表のとおりである。第1表に掲げた成分のほかに、発光分析により、タリウム(約30 ppm), クロム(5 ppm以下), および銀(1 ppm以下)を検出した。



第3図 分析方法および操作の概略



第4図 示差熱分析および熱減量曲線図

鉱に対比しての指数付けも可能で、これをもとにして格子定数を算出したところ、 $a = 9.86, c = 2.86 \text{ \AA}$  が得られた。この値は、クリプトメレーン鉱とホランド鉱のほぼ中間の値を示す。

6. 示差熱および熱重量分析

示差熱分析と熱重量分析を、理学電機機製の自記式示差熱天びん装置で同時記録させた。試料は 0.518 g を用い、昇温率毎分 10°C、空気雰囲気中で 1030°C まで測定した。その結果を第4図に示す。示差熱曲線について見ると、いずれも顕著ではないが、520°、700° および 900°C 付近にブロードな吸熱ピークがあり、220° および 800°C

付近に発熱ピークが存在する。加熱減量曲線は、100°C 付近から減量がはじまり、700°C 付近から急な減り方を示す。

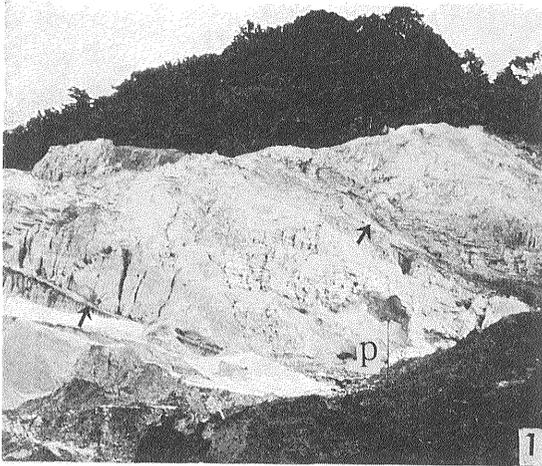
## 7. ま と め

都野津層中の石英砂層中の粘土層上位に二酸化マンガン鉱の賦存が認められ、これはおそらく、膠結物質に乏しい砂層の中で不透水性の粘土層が地下水の下盤になり、その上位に水に溶けて運ばれて来たマンガン成分が沈殿したものであろう。

二酸化マンガン鉱は組成的に累帯構造をもっており、沈殿の初期にはカリウムに富む組成のものが、次いでバリウムに富むものがそれぞれ晶出したと推定される。

## 文 献

- 安藤 武 (1959) : 島根県三瓶火山地域の温泉および地下水調査報告. 地質調査所月報. vol. 10, p. 785-799.
- HARIYA, YU (1961): Mineralogical Studies on Manganese Dioxide and Hydroxide Minerals in Hokkaido, Japan. *Jour. Facul. Sci., Hokkaido Univ.*, vol. 10, p. 641-702.
- 今村外治 (1964) : 島根県都野津層に関する新事実について (演旨). 地質学雑誌, vol. 70, p. 405-406.
- 南部松夫・谷田勝俊 (1961) : 岩手県豊口鉱山における二酸化マンガン鉱物の漸移関係について. 岩石鉱物鉱床学会誌, vol. 45, p. 41-48.
- ・岡田広吉・谷田勝俊 (1964) : 宮城県宮崎鉱山産ホランド鉱について. 鉱物学雑誌, vol. 6, p. 313-323.
- ・谷田勝俊 (1967) : 岩手県小晴鉱山産新鉱物萬次郎鉱について. 岩石鉱物鉱床学会誌, vol. 58, p. 39-54.
- 岡本和夫・桑島純一 (1965) : 島根県邇摩郡温泉津町の天然珪砂. 中国地方の工業用鉱物資源 第三輯.
- 山陰第四紀研究グループ (1969) : 日本の第四系 (専報15). 地学団体研究会.
- 都野津団体研究グループ (1972) : 島根県大田市大家付近の都野津層群. 三位秀夫博士遺稿論文選集, 地学団体研究会.
- 渡瀬正三郎 (1925) : 三瓶火山の満俺鉱. 地学雑誌, vol. 37, no. 436.
- 吉村豊文 (1952) : 日本のマンガン鉱床. マンガン研究会.
- (1967) : 日本のマンガン鉱床補遺前編. 九州大学理学部研究報告地質学の部, vol. 9, 特別号—1.
- (1969) : 日本のマンガン鉱床補遺後編. 九州大学理学部研究報告地質学の部, vol. 9, 特別号—2.

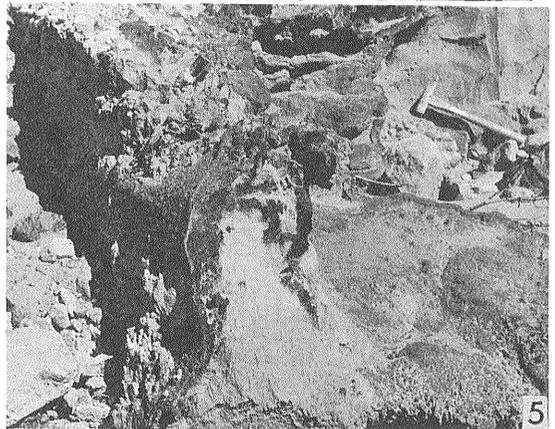
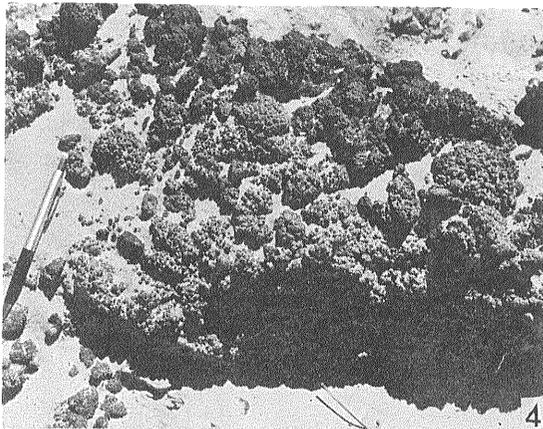
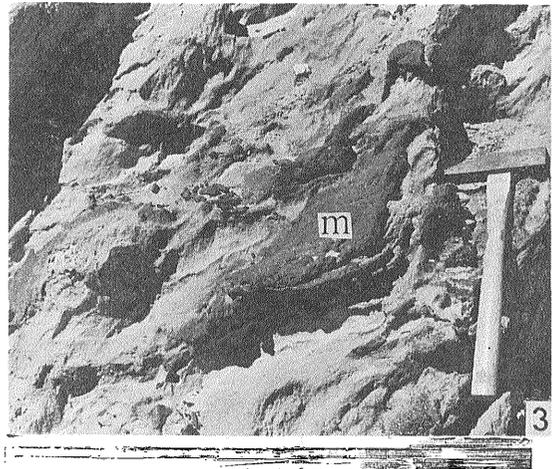
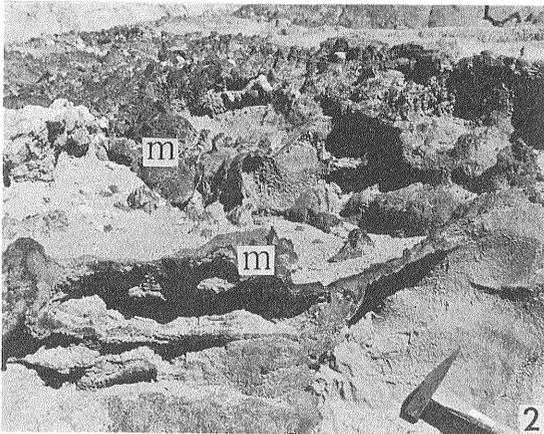


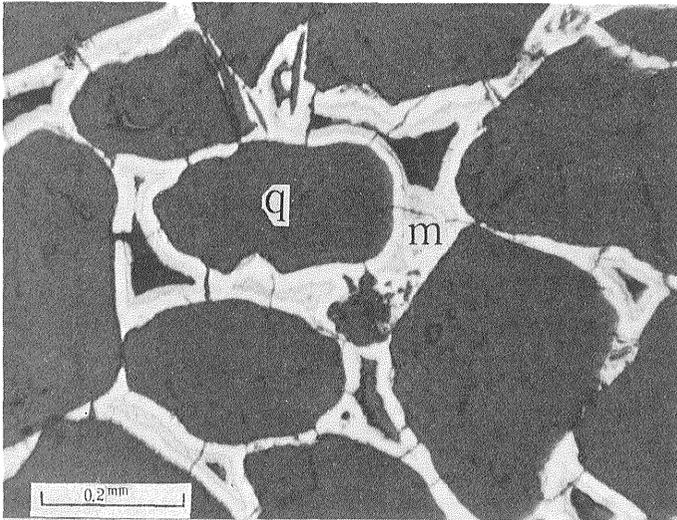
1. 三子山鉍山の珪砂鉍床露頭

珪砂鉍床をなす石英砂層中には粘土層（矢印）が2枚見られ、その上位に二酸化マンガ鉍の濃集する部分があり、粘土層が水平に近くなるp地点ではとくに発達する。

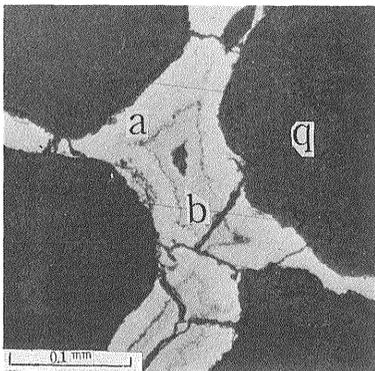
2~5 二酸化マンガ鉍の濃集部のさまざまな産状

二酸化マンガ鉍 (m) は黒色を呈し、不規則な形状を示す。写真2は写真1のp地点での産状を示し、この付近で二酸化マンガ鉍濃集部は厚くなる。

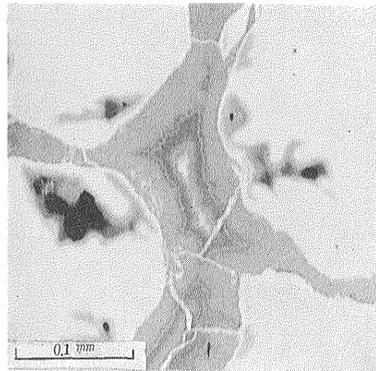




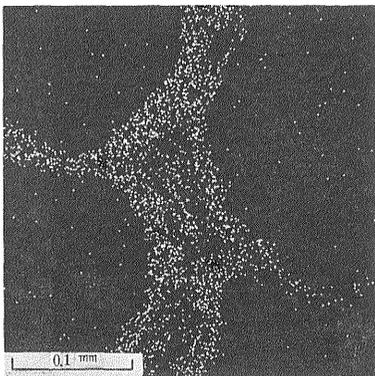
1. 反射顕微鏡写真  
二酸化マンガン鉱 (m) は、石英粒 (q)  
の間を埋めている。



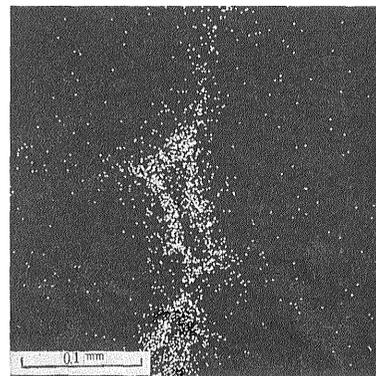
2. 反射顕微鏡写真  
二酸化マンガン鉱には、反射強度の大きい(a)部分と、小さい部分(b)が認められる。石英粒(q)に接する部分のはつねに反射強度が大きい。



3. EPMA の吸収電子線像  
二酸化マンガン鉱には、反射顕微鏡で  
見るよりさらに多数の累帯が見出される。



4. EPMA の K K $\alpha$  X 線像  
二酸化マンガン鉱の反射強度の大きい  
部分はカリウムに富むことを示す。



5. EPMA の Ba L $\alpha$  X 線像  
反射強度の小さい部分はバリウムに富  
む。