

マンガン鉱物と鉱石

①

広 渡 文 利

さきに(本誌 No. 63) わが国のマンガン鉱床について その概略を説明したが 今回は とくに マンガン鉱物とその鉱石について 少し詳しく説明して見ることにする。マンガン鉱物は その種類が多く いまだ未解決の問題が残されているが 一応 今日までに知られている多くの論文 参考書をもとにして解説する。(なお今後の研究の発展によっては さらに追加されたり 訂正されることがあることを お断りしておく)

I ま え が き

マンガン鉱石は 一般に 複雑であるといわれるが そのおもな理由は マンガン鉱石を構成するマンガン鉱物(Mn を主成分とする各種の鉱物)が 非常に多種類にわたっているからであろう。

たとえば 今日までに知られているマンガン鉱物を数えて見ると おおよそ 120種類から130種類にも達するのである。もちろん これらのすべてのマンガン鉱物が マンガン鉱石の中に含まれているわけではないが われわれが 今日 鉱業上 または商業上で 取引している鉱石の中でさえ 優に 45~50種類のマンガン鉱物が含まれている。

さて マンガン鉱石というのは これらのマンガン鉱物が 1種類 または2種類以上 集まってできた集合物で 経済的に見て価値あるものをいうのであるが ふつう マンガン鉱石というと 1種類とか 2種類からなる場合は めずらしく たいいていの場合は 数種類から10数種類におよぶ。

したがって マンガン鉱石の種類や 品位等を 詳細に知るためには それを構成するマンガン鉱物のそれぞれの性質を知ることが必要となってくる。

そこで マンガン鉱石について解説する前に 一応 今日までに知られているマンガン鉱物の種類と その性質の概略を述べ ついで 鉱石の種類 品位 および需給関係等について解説することにしよう。

II マンガン鉱物の種類

マンガン(Mn)は 原子番号25 原子量54.93 原子価 2 3 4 6 7 をもつ複雑な元素である。地球化学者によれば 地殻中に含まれるマンガンの存在量は すべての元素の中で 多いものから数えて12番目にあたること知られている。しかも マンガンは 天然には単体として存在せずにつねに種々の化合物(鉱物)と

して存在する。したがって マンガンが地殻を構成するいろいろの岩石や鉱物の中に 広範囲に含まれていても 不思議ではないであろう。

さて 鉱物の種類を表わすのに 鉱物学者は 古くから化学組成をもとにして分類を行なっている。そこで ここでも 説明の都合上 化学組成をもとにして分類し説明することにする。

今日までに 一応知られているマンガン鉱物は 次のように広範囲にわたっている。

- I 酸化鉱物
- II 二酸化鉱物・含水酸化鉱物
- III 珪酸塩鉱物
- IV 含水珪酸塩鉱物
- V 炭酸塩鉱物
- VI 硫化鉱物
- VII オルフラム酸鉱物
- VIII 硼酸塩鉱物
- IX 硫酸塩鉱物
- X 燐酸塩鉱物
- XI 砒酸塩鉱物
- XII ハロゲン化物
- XIII パナジン酸鉱物

これらの中で マンガン鉱石の主成分鉱物として重要なものは 酸化鉱物 二酸化鉱物 含水酸化鉱物 珪酸塩鉱物 含水珪酸塩鉱物 および炭酸塩鉱物等である。

その他のものは 産出まれな鉱物で 学術的には興味があるが 鉱業上 または商業上の取引にはあまり重要でない。したがって 主として I—VIIについて 説明することとし その他のものについては 鉱物名と化学組成とをあげるに留める。

III 酸化 錳 物

金属元素(Mn)と酸素との化合物で つぎに述べる二酸化錳物も この中に入るが 説明の都合上 IV項で説明することにする。第1表に 現在までに認められている酸化錳物の錳物名とその化学成分を示す。約13種類が知られているが 本邦に産出する錳物は 8種類が知られている。(*印のもの)

これらの中で もっとも重要なものは 緑マンガン鉱 ハウスマン鉱 およびブラウン鉱である。いずれも 高品位マンガン鉱石の主成分錳物で 本邦では かなり広範囲に分布することが知られている。

ヤコブス鉱 プレデンベルグ鉱 ピクスビ鉱等は いずれも 本邦ではまれな錳物であり マンガン分よりはむしろ鉄分を増加させる錳物で 商業上にはあまり歓迎されない錳物である。また ガラクス石 ピロファン石は いずれも 顕微鏡下で見られるような錳物で 資源的に重要とは考えられないが 鉱床の成因等を考える上には おもしろい錳物である。以下 本邦で産出する錳物について説明する。

緑 マン ガ ン 鉱 (Manganosite)

化学成分は MnO 本邦では あまり珍しい錳物ではないが 外国では産出が少ない。肉眼的には 黄緑色ないし 濃緑色のきれいな錳物であるが 著しく不安定なため 容易に酸化されて褐色から黒褐色に変化する。とくに貯鉱場などでは 黒褐色に変色して 緑色の破面は見られないことが多く ハンマー等で破砕して すぐに見れば認められることがある。

本邦では 2種類の産状がある。1つは 花崗岩類による接触熱変成作用をうけた古生層中の錳床から産出するもの 他の1つは 未変成古生層中のものである。

前者は 一般に粗粒で 粒状である。この種の緑マンガン鉱は 一般にエメラルドのような濃緑色のきれいな色を示すが 前述したように容易に酸化されて黒褐色

に変色する。後述するように 高品位の炭マン鉱石中に産出し 共存する他のマンガン錳物は 菱マンガン鉱 テフロ石 パイロクロイット ハウスマン鉱 ガラクス石等である。

後者は 一般に微粒で 結晶粒は認められない。前者に比べ 淡緑色で 介殻状断口を示す。後述の栗色炭マン チョコレート炭マン等の錳石の中心部に産出することが多い。また 珪質炭マン中に不規則のノジュール状に産出する場合もある。鏡下では いずれも 緑色を呈し 等方性であるので容易に識別できる。これに類似するものは Hercynite (FeAl₂O₄) である。

本邦で 最初に発見されたのは 栃木県真名子鉱山で 1935年に吉村豊文によって報告されている。今日では 岩手県 福島県 栃木県 群馬県 長野県 愛知県 滋賀県 京都府 山口県 高知県 宮崎県等のマンガン鉱山から発見されている。

ハ ウ ス マ ン 鉱 (Hausmannite)

化学成分は Mn^{II}Mn^{IV}O₄ 肉眼的には 2種類に分けられる。1つは 黒色 亜金属光沢で 粗粒なもの 他の1つは 茶褐色の細粒で ち密なものである。

前者は 花崗岩類による熱変成作用をうけた地域に産出する。一見 磁鉄鉱に類似するが すりつぶすと茶褐色の粉末になることと 磁性がないことで 磁鉄鉱とは容易に識別できる。高品位の炭マン中に産出し 共存する他のマンガン錳物は 緑マンガン鉱 菱マンガン鉱 テフロ石 ガラクス石等である。

後者は 未変成地域に産出し 後述するチョコレート炭マンの主成分錳物である。肉眼的には 細粒ち密であるため 個々の錳物粒は認められない。

鏡下では いずれも 赤褐色半透明で 双晶が見られる場合がある。反射鏡下では 灰白色で異方性が著しく 赤色の内部反射が見られる。

後者の場合は 一般に個々の錳物粒は認められないが 時には部分的に粗粒な場合がある。また 共存する他の錳物は細粒で 同定は困難であるが 菱マンガン鉱 アレガニー石 および未知の含水珪酸塩錳物等が知られている。本邦で最初に発見されたのは 北海道松前鉱山で 1949年に 石橋正夫によって報告されている。今日では緑マンガン鉱と同様に 各地の鉱山から発見されている。

ヤ コ ブ ス 鉱 (Jacobsite)

化学成分は Mn^{II}Fe₂IVO₄ で 磁鉄鉱 Fe^{II}Fe₂III O₄ の Fe^{II} を Mn^{II} で置き換えたものと考えればよい。肉眼的には 黒色亜金属光沢を示し 磁性を有するので 磁

第 1 表 酸化 錳 物 の 種 類 と そ の 性 質

鉱 物 名	mineral name	化 学 成 分	Mn(%)	結晶系	比 重	硬 度	産 状
1 * 緑 マン ガ ン 鉱	manganosite	MnO	<77	等 軸	5.0-5.4	5-6	古生層中のマンガン鉱床
2 * ハ ウ ス マ ン 鉱	Hausmannite	MnMn ₂ O ₄	<72	正 方	4.8-4.9	5-5.5	同上
3 * ヤ コ ブ ス 鉱	Jacobsite	MnFe ₂ O ₄	25-30	等 軸	4.7-5.0	5.5-6.5	同上 変成岩中のマンガン鉱床
4 * プ レ デ ン ベ ル グ 鉱	Vredenburgite	MnFe ₂ O ₄ + Mn ₂ O ₃	40-45	等 軸	4.8-5.0	5.0-6.5	同上
5 * ピ ク ス ビ 鉱	Bixbyite	Mn ₂ O ₃	<74	等 軸	5.0	6.0	変成岩中の鉄マン鉱(疑)
6 * ガ ラ ク ス 石	Galaxite	MnAl ₂ O ₄	38	等 軸	4.0-4.1	7.5-8.0	古生層中 変成岩中のマンガン鉱床
7 * ピ ロ フ ァ ン 石	Pyrophanite	MnTiO ₃	³⁶ _{70.63}	六 方	4.5-4.6	5.0-6.0	古生層中のマンガン鉱床
8 * ブ ラ ウ ン 鉱	Braunite	3Mn ₂ O ₃ · MnSiO ₃	^{50.6} ₆₂	正 方	4.7-4.8	6.0-6.5	古生層中 変成岩中のマンガン鉱床
9 フ ラ ン ク リ ン 鉱	Franklinite	(MnZn)Fe ₂ O ₄	6-12	等 軸	5.1-5.2	5.5-6.5	
10 ヘ テ ロ ラ イ ト	Heterosite	ZnMn ₂ O ₄	<45	正 方	5.1-5.2	6.0	
11 ク レ ド ネ ラ イ ト	Crednerite	CuMn ₂ O ₄	<46	単斜(?)	5.01±0.02	4.0	
12 マ グ ネ ッ ト フ ラ ン バ イ ト	Manganophambite	(Pb ₂ Mn)(Fe ^{II} Mn ^{IV}) ₂ O ₄	10-15	六 方	5.5	6.0	
13 シ ェ ナ イ ト	Sennite	(Mn ^{II} Fe ₂ Pb)TiO ₄	5-15	六 方	5.30	6.0	

鉄鉱に類似する。野外で両者を識別するには 条痕色を調べれば簡単に分る。つまり 磁鉄鉱の条痕色は黒色であるが ヤコブス鉱のそれは 褐色を帯びるのである。本鉱物は 産出が少ないが 一般に花崗岩類による接触熱変成地域に見られ 菱マンガン鉱 テフロ石 緑マンガン鉱 ハウスマン鉱 ガラクス石等と共生する。

鏡下では 黒色不透明である。反射鏡下では 磁鉄鉱に比べて ややオリーブ緑色を帯び 等方性である。酸には 全く不溶で 熔融は ピロ硫酸カリを用いれば容易である。本邦で 最初に発見されたのは 佐賀県 巖木鉱山で 1955年に 広渡文利 宮久三千年によって報告されている。その後 岩手県野田玉川 栃木県加蘇 愛知県田口鉱山 福岡県三ノ岳 河内 その他等から報告されている。

ブレデンベルグ 鉱 (Vredenburgite)

本鉱物は ヤコブス鉱とハウスマン鉱の連晶 (intergrowth) に対して 命名 (1931年 Ramdohr, Schneiderhöhn) されたもので いわば 両者の混合物である。

もちろん 肉眼的には認められない。反射鏡下では 灰褐色のヤコブス鉱中に 灰白色の葉片状のハウスマン鉱が 格子状 または葉片状に含まれている。

したがって 化学成分は 両者の混合の割合によって変化するが 一般に鉄が多いのが特徴である。

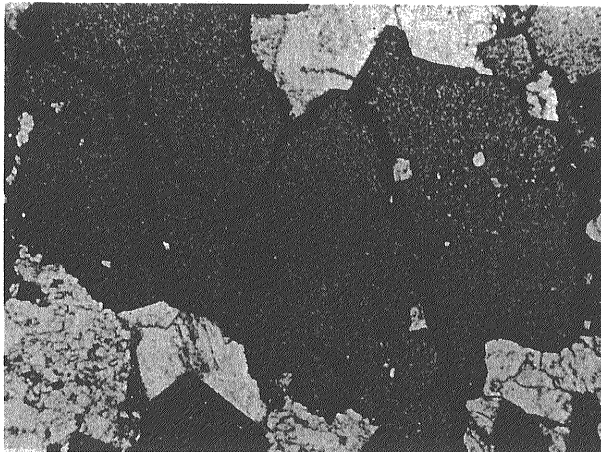
本邦では 産出が珍しく 岩手県野田玉川 愛知県田口鉱山から知られているにすぎない。しかし いまだ 詳細な報告は行なわれていない。

ガラクス石 (Galaxite)

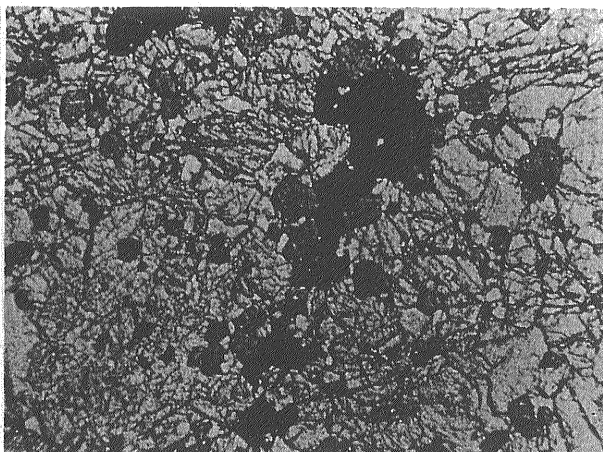
化学成分は $MnAl_2O_4$ あるいは $(MnIIFe)(AlFeIII)_2O_4$ である。マンガンを主成分とするスピネルである。

本鉱物は 肉眼的には認めることが困難であるが 鏡下では きれいなレモン黄色から黄褐色の粒状の結晶である。結晶の大きさは一般に細粒で ふつう径0.03~0.06mm であるが 大きいもので1mm 前後のものもある。等方性で 屈折率が高いので 容易に識別できる。

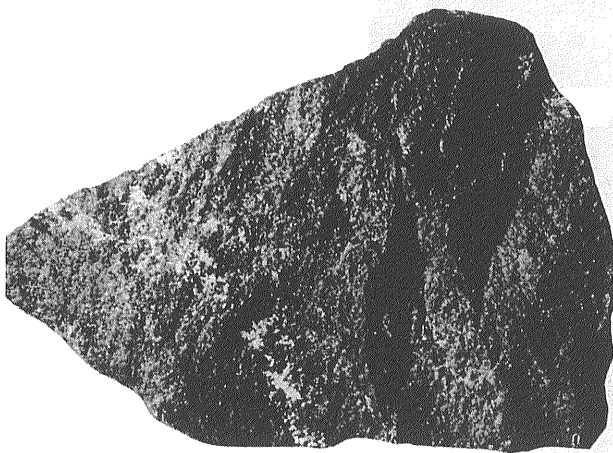
本鉱物は 花崗岩類による熱変成地域のマンガン鉱床の中で 炭マンを産出する鉱石中に見られる。共存す



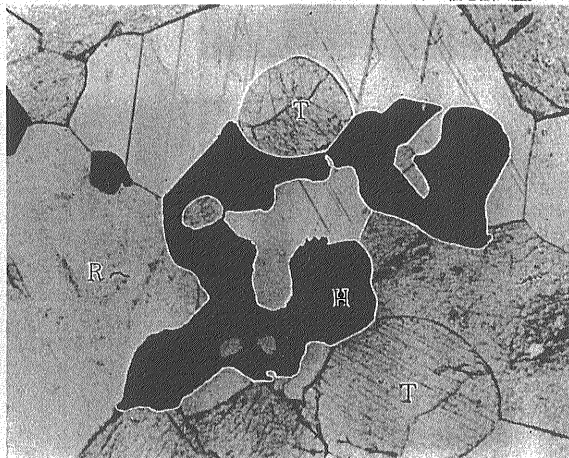
第 1 図 緑マンガン鉱の顕微鏡写真 灰黒色部：緑マンガン鉱 (山口県 福巻鉱山産)



第 2 図 緑マンガン鉱 ガラクス石 テフロ石 菱マンガン鉱の共生関係を示す顕微鏡写真 黒色部：緑マンガン鉱 灰黒色部：ガラクス石 その他テフロ石 菱マンガン鉱 (山口県 福巻鉱山産)



第 3 図 ハウスマン鉱を主とする鉱石 灰色部：菱マンガン鉱



第 4 図 ハウスマン鉱 菱マンガン鉱 テフロ石の共生関係 H：ハウスマン鉱 R：菱マンガン鉱 T：テフロ石

他のマンガン鉱物は 菱マンガン鉱 テフロ石 緑マンガン鉱 アレガニー石 ハウスマン鉱等である。

本邦で 最初に発見されたのは 栃木県大芦鉱山で 1931年に 吉村豊文によって報告されている。その後は 各地の鉱床から発見されている。

ビクスビ鉱 (Bixbyite)

化学成分は Mn_2O_3 または $(Mn^{II}Fe^{II})_2O_3$ と書かれている。 Mn_2O_3 には人工物として α - β - γ - δ - Mn_2O_3 が知られている。 α - Mn_2O_3 に相当するものが天然のビクスビ鉱である。

本邦では 長崎県大串から ビクスビ鉱様鉱物が 宮久三千年によって報告されているにすぎない。インド南ア スウェーデン等には 多産するといわれる。

本鉱物は 黒色で 金属光沢を示し 等方性である。

ピロファン石 (Pyrophanite)

化学成分は $MnTiO_3$ で イルメナイト ($FeTiO_3$) の Fe を Mn で置き換えたものに相当する。

肉眼的には 黒色 金属光沢を示し 板状である。鏡下では 濃赤色ないし橙褐色で 柱状または六角板状の結晶である。一般に非常に細粒のため ほとんど黒色に見え わずかに赤褐色を帯びているが 注意しなければ認められない。本鉱物は パラ輝石 テフロ石

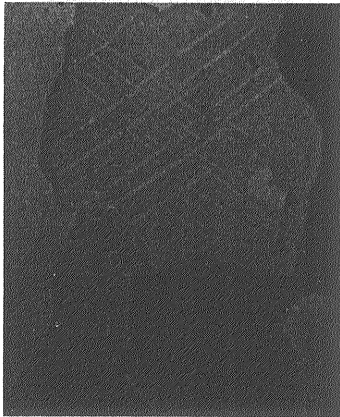
マンガンざくろ石等からなる珪酸マンガン鉱石中に産出する。本邦で 最初に発見されたのは 山口県錦光・久杉 および岩手県野田玉川鉱山等で 1955年に D. Lee によって報告されている。今日では 各地のマンガン鉱床から認められている。

ブラウン鉱 (Braunite)

化学成分は $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ または $(Mn Si)_2O_3$ と書く人もある。本鉱物は Haidinger が K. Braun という人の名前をとって命名したものである。肉眼的には 黒色亜金属光沢を示し 条痕色が黒色であるのが特徴である。本邦における産状には 大きく2つに分けられる。1つは 秩父古生層中に産出するものと他の1つは 三波川結晶片岩および三郡変成岩中に産出するものである。前者は 西南日本外帯の古生層中 岐阜県西北部 および岩手県久慈地域に産出する。これらの鉱物は いずれも 黒色の細粒ち密なもので 一般に個々の鉱物粒は認められない (岩手県野田玉川鉱山産のものは 粗粒である)。

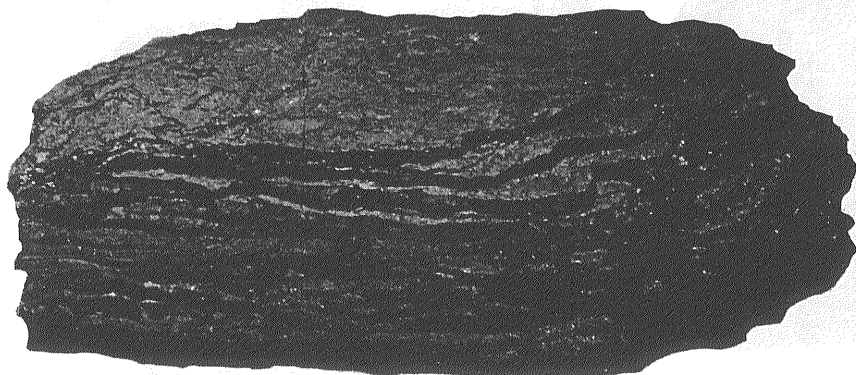
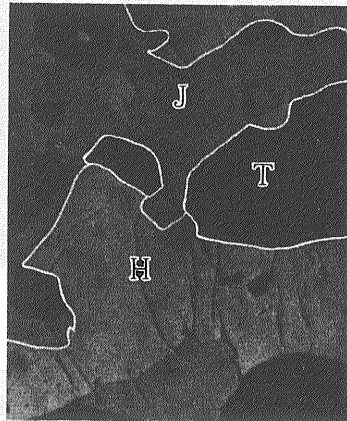
後者は 長崎県西彼杵郡の結晶片岩地域 福岡県三郡変成岩中 および四国の三波川変成岩中に産出する。これらの場合は つねに 紅れん石を伴うのが特徴である。とくに 長崎県利根鉱山産のブラウン鉱は径2~3mm大の結晶で 岡本要八郎によって測角されている。

共存する鉱物は 紅れん石 紅色雲母 紅色緑れん石 石英等である。本邦で最初に発見されたのは 鹿児島県奄美大島大和鉱山で 1939年に 吉村豊文によって 報告されている。鏡下では 黒色不透明であるが 反射鏡下では 灰白色で 異方性は顕著でない。

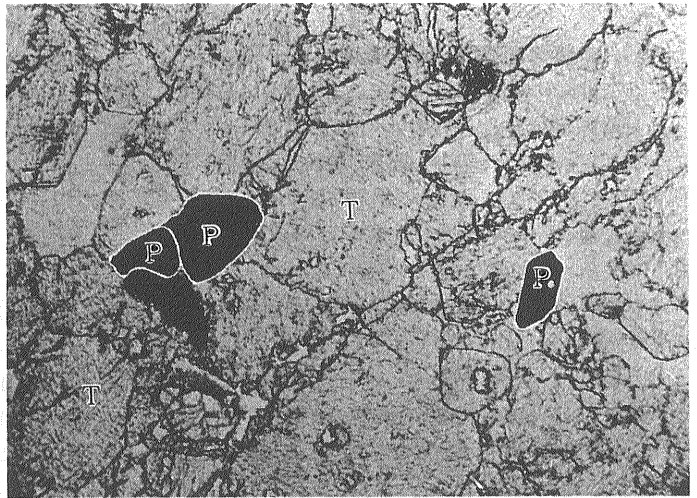
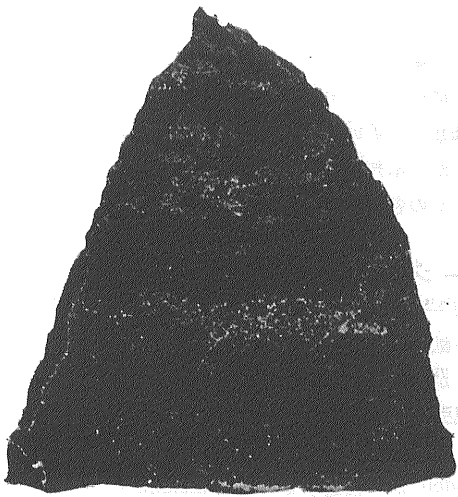


←ブレデンベルク鉱の反射顕微鏡写真
白色葉片状部：ハウスマン鉱 灰白色基地部：ヤコブス鉱 (愛知県田口鉱山産)

→
ハウスマン鉱 ヤコブス鉱の反射顕微鏡写真 H：ハウスマン鉱 J：ヤコブス鉱 T：テフロ石 (愛知県田口鉱山産)

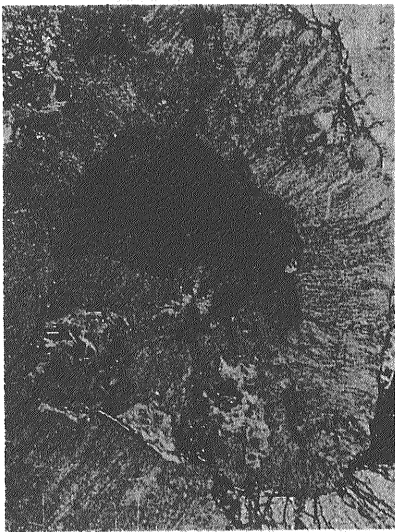


←
板状ブラウン鉱 (愛媛県丸野鉱山産)

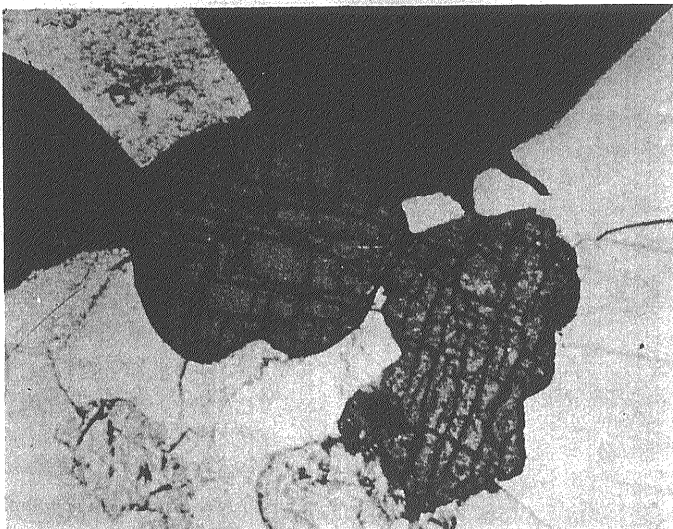


Pyrochriteと菱マンガン鉱 灰黒色部：Pyrochroite
灰白色部：菱マンガン鉱（愛知県田口鉱山産）

ピロファン石の顕微鏡写真：P：ピファン石 T：テフロ石（愛知県田口鉱山産）



パイロクロイットの顕微鏡写真（放射状部）
左：平行ニコル
右：クロスニコル
（愛知県田口鉱山産）



ガラス石の顕微鏡写真
（愛知県田口鉱山産）

VI 二酸化錳物・含水酸化錳物

この中に入る錳物の大部分は 古くから 二酸化マンガ ン錳物と呼ばれ もっぱら 乾電池用原料として 注 目されていた。 そのため電気化学的な分野での研究は 古くから行なわれていたが 錳物学的な研究は 近年に なって急速に進んできた。 本邦の二酸化マンガ ン錳物については いわゆる「硬マンガ ン」 「軟マンガ ン錳」 および「マンガ ン土」等と呼ばれ その名称は 単に肉眼 的な性状によって決められたようである。

たとえば 「硬マンガ ン錳」とは 後述の“Psilome- lane”の対訳語で 比較的硬い塊状の膠質の錳物で 介 殻断面を示し 新鮮なものは 光沢を有するものとされ 「軟マンガ ン錳」とは “Pyrolusite”の対訳語で 結晶 が微粒で コロイド状の性質を有するもので 柔らかく て指で触れると 指先が汚れる。 つまり 非常に柔ら かい錳石に対して命名されたものである。 このように 二酸化マンガ ン錳については 錳物学的な検討は ほと んどされず 錳石の肉眼的な外観から 簡単に呼称されて いたのが 1955年ころまでの業界であり 錳物学界であ った。 1956年ころから これらの二酸化マンガ ン錳物 の研究が行なわれるようになり 次第に錳物学的性質が 解明され 結晶構造をもとにした錳物の分類が行なわれ その大綱が判明してきた。 たとえば 第2表に示すよ うに 今日までに 約20種類の錳物が分類され 整理さ

第2表 二酸化錳物・含水酸化錳物の種類とその性質

錳物名	mineral name	化学成分	Mn%	結晶系	比重	硬度	産 状
14*クリプトメレーン錳	Cryptomelane	K(Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₂ O ₁₄	56-80	正方	4.3	5-6	古生層中のマンガ ン鉱床の酸化部 新第三紀層の層状錳床
15*ホランド錳	Hollandite	Ba(Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₂ O ₁₄	53-54	正方	4.6-4.9	6.0	新第三紀層中の層状錳床
16*コロナダイト錳	Coronadite	Pb(Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₂ O ₁₄	48-50	正方	5.2-5.4	4.5-5.0	
17*バイロルス錳	Pyrolusite	MnO ₂	60-63	立方	5.1-5.2	6-6.5	古生層中のマンガ ン鉱床の酸化部 新第三紀層の層状錳床
18*ラムズデル錳	Ramsdellite	MnO ₂	60-63	斜方	4.7-4.8	3	新第三紀層の層状錳床
19*橋須賀石 (エンプラムズデル錳 エンスーダイト)	Nsutite	Mn ³⁺ ₂ Mn ⁴⁺ ₂ O ₇ ·3(OH) ₂	<60	斜方	4.24-4.67	8.5	同上
20*バーネシス錳	Birnessite	(Na, Ca)Mn ₂ O ₆ ·2.8H ₂ O	<56	?	?	?	第四紀層のマンガ ン土
21*ランシー錳	Rancieite	(Ca, Mn)Mn ₂ O ₆ ·3H ₂ O	<50	?	3.2-3.3	?	同上
22*轟	Todorokite		<60	斜方 単斜	3.67	?	新第三紀層の層状錳床 酸化部
23*サイロメレーン錳	Psilomelane	(Ba, H ₂ O) ₂ Mn ₂ O ₇	50	斜方	4.7	5.0-6.0	古生層中のマンガ ン鉱床の酸化部 新第三紀層の層状錳床
24*バイロクロイナイト	Pyrochroite	Mn(OH) ₂	<62	三方	3.2-3.3	2.5	古生層中のマンガ ン鉱床
25*水マンガ ン錳	Manganite	MnOOH	52	単斜	4.3	4.0	新第三紀層の層状錳床
26*グロートイト	Groutite	HMnO ₂	52	斜方	4.1-4.2	4.0	新第三紀層の層状錳床
27*ハイトロハスワン錳	Hydrohausmanite		70				古生層中のマンガ ン鉱床
28*ハイトロヘラロイト	Hydrotaeniolite	Zn ₂ Mn ₂ O ₇ ·H ₂ O	<44	正方	4.6	5.0-6.0	
29*リニオフィール石	Lithiophilite	Li ₂ Mn ₂ (Al ₂ Si ₂) ₂ O ₁₀ ·14H ₂ O	35-39	単斜	-	-	
30*ベニシロフナイト	Woodruffite	(Zn, Mn)Mn ₂ O ₇ ·4H ₂ O					
31*カルコファナイト	Chalcophanite	(Mn, Mn)Mn ₂ O ₇ ·2H ₂ O	<37	六方	4.0	2.5	
32*クエンゼライト	Quenselite	Pb ₂ Mn ₂ (OH) ₂ または Pb ₂ Mn ₂ O ₇ ·H ₂ O	<17	単斜	6.84	2.5	
33*セサロライト	Sesazolite	PbMnO ₂ ·H ₂ O	<32	?	5.29	4.5	

れているのである。 さらに これら天然産の錳物と 人工の二酸化錳物との関係も明らかにされつつある。 第2表は 現在までに認められている二酸化錳物 およ び含水酸化錳物の種類と その化学成分を示す。 約20 種類が知られているが 本邦に産出する錳物は 14種類 で(*印のもの) その各々について説明する。

クリプトメレーン錳 (Cryptomelane) — ホラ ン ド錳 (Hollandite) — コロナダイト錳 (Coronadite)

クリプトメレーン錳という名称は 1942年に Rich- mond と Fleischer が命名した錳物名であるが 本邦で は 1938年に 可児弘一・田中豊によって「石金石」と 命名されていたようである。 さらに 話を古くすると 1932年に Ramsdell が 後述する“Psilomelane” と呼ばれている錳物を研究した時に Ba を多量に含む ものと Ba をほとんど含まないものがある事を発表 した。 この Ba を含まない錳物が 実は Richmond Fleischer が新錳物としたクリプトメレーン錳である。

いわゆる“Psilomelane”という名称は 後述するが 種々の錳物の混合物で ここで述べるクリプトメレー ン錳が 主成分である場合が多いようである。

さて 化学成分については いろいろの問題があるが ここでは 一応 つぎのように説明する。 すなわち クリプトメレーン錳は KR₂O₁₆ ホランド錳は BaR₂O₁₆ コロナダイト錳は PbR₂O₁₆ である。 RはMn^{II}Mn^{IV}。

これらの錳物の分析結果を見れば 0~5%の H₂O を 含むことが知られている。 したがって Frondel Gruner Byström 等は それぞれ異なった化学式を提唱している が ここでは一応上述の Richmond 等の化学式を用い ることにする。

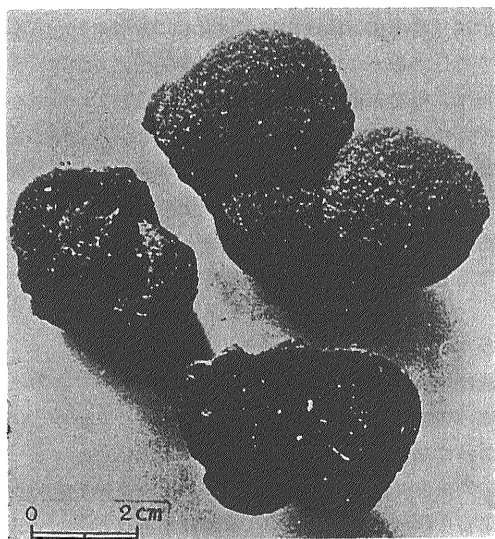
本邦で 「硬マンガ ン錳」とされていた錳石は 最近 の研究によれば 大部分がクリプトメレーン錳であるこ とが判明しているが すでに 1938年に可児弘一・田中 豊は 新錳物として「石金石」と命名している。

クリプトメレーン錳が 本邦で最初に記載されたのは 愛媛県丸野錳山・岩手県川井錳山で 1956年に 鶴飼保 郎・西村新一・前田喬らによって報告されている。

その後 北海道国興錳山から針谷宥によって また 北海道長法錳山 青森県早瀬野錳山 岩手県夏油温泉・ 熊の沢錳山・妻の神錳山等から 南部松夫・岡田広吉ら によって報告されている。

クリプトメレーン錳は 新第三紀層中の層状の酸化錳 床 および古生層中の錳床の酸化部から産出する。

ホランド錳は クリプトメレーン錳に比べ 本邦では 産出まれな錳物で 1963年になって 宮城県宮崎錳山か ら南部松夫・岡田広吉・谷田勝俊らによって報告されて



サイロメレーン鉱 (宮城県宮崎鉱山産)
(南部・岡田・谷田: 鉱物雑 5 1961から)

いるにすぎない。

コ罗纳イト鉱は いまだ本邦から産出しな。

パイロルース鉱 (Pyrolusite)

化学成分は MnO_2 で 人工の β - MnO_2 に相当する。本鉱物は いわゆる「軟マンガン鉱」と呼ばれているもので 天然には もっとも広範囲に分布する二酸化マンガン鉱である。本鉱物は 1827年に Hadinger によって命名された。その後 1879年に Georgeu が人工の MnO_2 を作り これに対して Polianite という鉱物名を与えた。この Polianite という鉱物名は 本邦でも用いられていたが St. Jones (1923) Ferrari (1926) Smitheringle (1929) Vaux (1937) Struntz (1943) らによって polianite は パイロルース鉱に一致することが確認されて この polianite という鉱物名は破棄された。したがって かつて polianite と呼ばれたものは パイロルース鉱である。

本鉱物には 黒色で金属光沢を示すもの 黒色無光沢でち密なもの 黒褐色放射状のもの等がある。本邦における産状としては 新第三紀層中の層状のマンガン鉱床 および古生層中のマンガン鉱床の酸化帯に産するものがある。本邦で 最初に記載されたのは 北海道ピリカ鉱山と青森県深浦鉱山で 1956年に 鶴飼保郎・西村新一・前田喬によって報告されている。その後 東北地方の新第三紀層中のマンガン鉱床を始め 各地の古生層中のマンガン鉱床の酸化帯から発見されている。

ラムズデル鉱 (Ramsdellite)

化学成分は MnO_2 本鉱物は 1943年に Fleischer

Richmond が命名した鉱物名である。人工の二酸化マンガン鉱の中で かつて γ - MnO_2 に相当するものであるといわれていたが γ - MnO_2 に相当する鉱物が天然に発見されてから 明らかに別の鉱物であることがわかった。

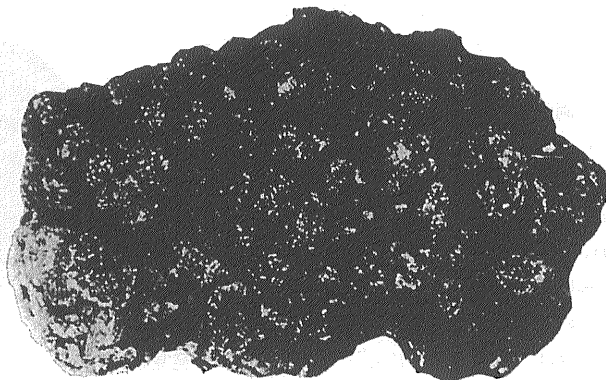
本鉱物は 産出のまれな鉱物で 本邦では 1958年に北海道端野鉱山から針谷宥によって発見され ついで 1961年に 南部松夫・岡田広吉によって 青森県南股鉱山から報告されているにすぎない。

したがって その産状は十分にはわからないが 南股鉱山のものは ち密な塊状のパイロルース鉱中の小晶洞中に微細な結晶の集合として着生する。共存する鉱物としては パイロルース鉱 水マンガン鉱 クリプトメレーン鉱 バーネス鉱 轟石等である。

横須賀石 (Yokosukaite)・ γ 型ラムズデル鉱・エンスータイト (Nsutite)

横須賀石は 1938年に 可児弘一・田中豊によって命名された鉱物名で 人工の γ - MnO_2 に相当するものである。乾電池用二酸化マンガン鉱として 愛知県幡豆郡横須賀村から採取されたもので 産地にちなんで「横須賀石」と命名したものである。しかしながら その産状 および新鉱物としての鉱物学的記載が乏しかったので 鉱物学者の間では認められなかった。それから約12~13年の間 本邦では この二酸化マンガン鉱の鉱物学的研究は行なわれなかったが 1959年ころ南部松夫・岡田広吉らは 東北地方のマンガン鉱床から 人工の γ - MnO_2 に類似の鉱物を発見し これに対して γ 型ラムズデル鉱と仮唱した。その後 1961年になって南部・岡田らは 可児・田中らによる横須賀石を再検討した結果 γ 型ラムズデル鉱が 横須賀石と同一の鉱物である事を認め γ 型ラムズデル鉱を横須賀石に訂正している。

一方 外国でも γ - MnO_2 と Ramsdellite の研究が行なわれ 1962年 Zwicker Meijer Jaffe らは 人工の γ - MnO_2 に相当する天然産の鉱物として アフリカのガーナから多産する二酸化マンガン鉱物に対して Nsutite



クリプトメレーン鉱 (北海道国興鉱山産)
(Hariga Y ; Jour Fac, Sci Hokkaido Univ. 10 1962)



Pyrolusite (インドネシア産)

(*én. sōō'tit*) という新鉱物名を与えている。

つまり Nsutite は 可児・田中による横須賀石と同義語であり 南部・岡田らが仮唱した γ 型ラムズデル鉱とも同一の鉱物名である。さらに 1939年に Glemser が 人工の二酸化マンガン鉱に対して名づけた γ -MnO₂ に相当するのである。化学成分は $Mn^{4+}_{1-x}Mn^{2+}_xO_{2-2x}(OH)_{2x}$ で x は 0.06~0.16 である。色は 暗灰色から黒色で肉眼的には パイロルース鉱とは区別しがたい。X線粉末回折線による以外には 簡単に識別できない。

本邦では 南部・岡田によって 青森県・秋田県・福島県の新第三紀層中のマンガン鉱床から報告されている。一般に ラムズデル鉱の産出は まれであるが 横須賀石(γ 型ラムズデル鉱)は かなり広範囲に分布するようである。また 本鉱物は 乾電池用としては好適である。最近 アフリカのガーナから かなり多量に産出することが報告されているが 資源としては米 ソ連が独占しているといわれる。

バーネス 鉱 (Birnessite)

化学成分は $(Na\ Ca)Mn_7IVO_{14} \cdot 2.8H_2O$ または $(Ca\ Mg\ Na\ K)(Mn^{IV}\ Mn^{II})(O \cdot OH)_2$ で 人工の δ -MnO₂ および Manganous manganite に相当するものである。

δ -MnO₂ は 1943年 松野四郎が 合成二酸化マンガン鉱の研究から 新変態 δ -MnO₂ として記載したが ほとんど引用されず 翌1944年に McMurdie によって合成された δ -MnO₂ の結果の方が 今日では認められている。両者の合成物は 互いによく一致しているにもかかわらず 松野の業績は評価されず McMurdie の業績が高く評価されているのは残念なことである。一方 Manganous manganite は 1945年に Feitknecht Marti 等によって合成されたものである。その後 1956年に Jones Milne は天然産の鉱物で δ -MnO₂ に一致するものを発見し Erinessite という新鉱物名を与えた。

本鉱物は その産出は珍しく 本邦で最初に発見され

たのは 北海道轟鉱山 駒ヶ岳で 1957年 針谷宥によって発見され ついで 1961年 南部松夫・岡田広吉その他によって 福島県有倉沢から発見されている。

本鉱物は 一般に黒灰色粉状の鉱物で 見かけの比重が著しく軽いのが特徴である。駒ヶ岳 有倉沢の酸化マンガン鉱床は いずれも 第四紀の火山性起源の温泉や冷泉に由来するもので マンガンを含む湧水から沈澱したものであることは 興味深い事実である。

ランシー 鉱 (Rancieite)

化学成分は $(CaMn^{II})Mn_4IVO_9 \cdot 3H_2O(?)$ である。

本邦では 1958年 北海道の駒ヶ岳のマンガン土から針谷宥によって発見されたのみである。パイロルース鉱 バーネス鉱と混合して産出する。X線粉末回折線によって認められたもので 詳細は不明である。

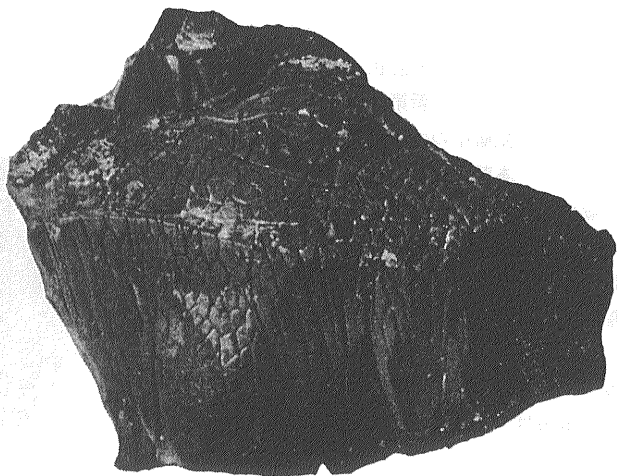
轟 石 (Todorokite)

化学成分は 非常に複雑で $(Mn^{II}, Ca, Mg, Ba, Na, K)Mn_3IVO_7 \cdot (2 \pm x)H_2O$ または $(Mn^{II}, Zn, Mg, Ba, Sr, Ca, Na, K, Cu, Pb)Mn_3IVO_7 \cdot (2-x)H_2O$ が もっともよく一致している。

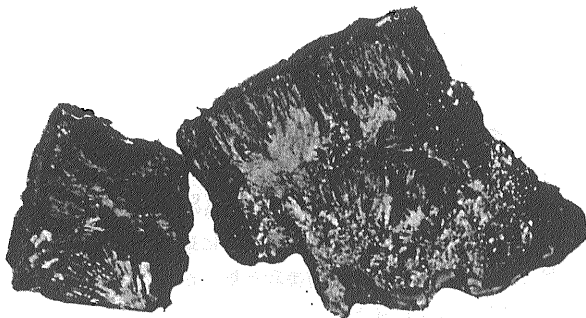
本鉱物は 1934年に 吉村豊文によって 北海道轟鉱山から発見され 新鉱物として報告されたものである。

その後 本邦では 1957年 静岡県池代鉱山から桜井欽一・高須新一郎によって発見されるまで その産出は報告されていない。ついで 1959~1960年にかけて 東北地方の新第三紀層中に胚胎するマンガン鉱床から 南部松夫・岡田広吉によって 数産地が つぎつぎと報告されている。現在までに知られている産地は 青森県 深浦鉱山 丸山鉱山 轟鉱山 岩手県本郷鉱山 長野県 浜横川鉱山 埼玉県秩父鉱山 群馬県車沢鉱山等である。

本鉱物は 一般に 細い繊維状の結晶の集合で 色はやや灰鋼色を帯びた黒褐色を呈する。また 本鉱物の



Pyrolusite (北海道ピリカ鉱山産)



パイロルース鉱(アフリカ産)

特徴として 見かけ上の比重が ふつうの二酸化マンガ
ン鉱に比べてはるかに軽く 繊維状の集合をなすこと
である。本邦における産状は 新第三紀層の層状鉱床の
もの 菱マンガン鉱を主とする 浅熱水性鉱脈のもの
および古生層中のチャートに伴うマンガン鉱床の酸化帯
のもの等があげられる。また 1960年ころから 外国
でも次々に発見され 記載されている。今日までに報
告されているものは キューバ スウェーデン ポルト
ガル オーストリア フランス ブラジル 米国等である。

サイロメレーン 鉱 (Psilomelane)

化学成分は $(Ba, H_2O)_4Mn_{10}O_{20}$ または $Ba(Mn^{IV}, Mn^{II})_9O_{18} \cdot 2H_2O$ あるいは $(Mn, Ba, Ca, Mg, Co)_2Mn_8^{IV}O_{16} \cdot (OH)_4$ が提唱され 非常に複雑である。

“Psilomelane” (サイロメレーン) という名前は 1831年に Hadinger によって与えられた鉱物名である。本邦では この “Psilomelane” に対して “硬マンガン鉱” という和名を与え 乾電池用二酸化マンガ
ン鉱として用いられてきた。

1943年 Fleischer Richmond は多数の “Psilomelane” を検討した結果 大部分のものは 前述のクリプトメ
レーン鉱を主とし その他 パイロルース鉱 ハウスマン
鉱 ブラウン鉱等を含むものである事が分った。したが
って 古くから用いられている “Psilomelane” また
は「硬マンガン鉱」というのは いわば 種々の二酸化
マンガ
ン鉱物(大部分は クリプトメレーン鉱)の集合
物に与えられた名称で 今日用いられている Psilome
lane (サイロメレーン鉱) とは 区別されるべきもので
ある。つまり今日用いられているサイロメレーン鉱は
1種類の鉱物で Ba を含む含水酸化マンガ
ン鉱物である。

本鉱物の産出は 珍しく本邦では 1959年に 岩手県
野田玉川鉱山から ついで 1961年に 宮城県宮崎鉱山
から いずれも南部・岡田・谷田らによって報告されて
いるに過ぎない。前の場合は 古生層中のマンガ
ン鉱
床の露頭部の酸化帯に産出し 重晶石-パラ輝石-テブ

ロ石-ヤコブス鉱等の風化産物である。
後の場合は 新第三紀層中の層状のマンガ
ン鉱床に産出
し 水マンガ
ン鉱 ホランド鉱 クリプトメレーン鉱と
共生する。

パイロクロイット (Pyrochroite)

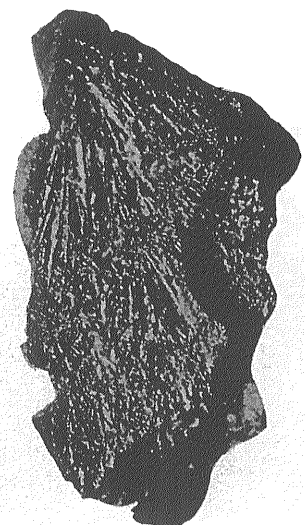
化学成分は $Mn(OH)_2$ で ブルーサイト $Mg(OH)_2$
の Mg を Mn で置き換えたものに相当する。肉眼的
には 新鮮な時は灰白色で やや絹糸光沢を示すが 非
常に不安定な鉱物で 数分の間に酸化して茶褐色に変色
する。貯鉱場などでは ほとんど黒褐色になっており
破碎しても容易に灰白色の破面は見られない。灰白色
の破面を保存するためには 坑内で破碎後 すぐにパラ
フィン等で包んで持ち帰れば その目的を達することが
できる。本鉱物は 産状によって2種類に分けられ
る。1つは塊状で鉱体の中心部に産出し 他の1つは
細脈として見られるものである。いずれも酸化すれば
後述のハイドロハウスマン鉱になるといわれる。

鏡下では 無色 繊維状で 中心部に緑マンガ
ン鉱を
包有することがある。本邦では 1956年 岩手県野田
玉川鉱山から 渡辺武男 加藤昭によって報告されてい
る。その後 長野県浜横川鉱山 愛知県田口鉱山から
も知られている。

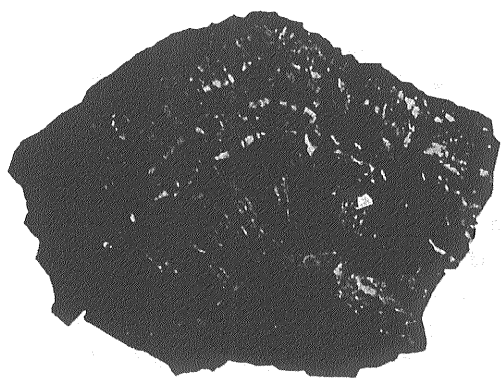
ハイドロハウスマン 鉱 (Hydrohausmannite)

化学成分は $(Mn^{II}, Mn^{III})_3(O \cdot OH)_4$ 1945年に
Feitknecht Marti が 人工 $Mn(OH)_2$ を酸化させると
 Mn^{II}, Mn^{III} の hydrated oxide が生ずることを示した。
1953年になって Frondel が 上記と同一のものを 天
然から発見し これに対して ハイドロハウスマン鉱と
命名した。本鉱物は 茶褐色半透明から黒色不透明で
X線粉末写真の結果では $d=4.65 \text{ \AA}$ の強い線以外は
すべてハウスマン鉱と一
致するものである。

本邦では 1956年 野
田玉川鉱山 および田口
鉱山から発見されてい
るが 上述のパイロクロイ
ットを産出する鉱山には
産出する事は 確かであ
る。ところが 最近(19
62年)になって 始めに
研究をした Feitknecht
および共同研究者らが
ふたたび 人工の Mn
(OH)₂ の酸化作用を検討



ラムズデル 鉱(北海道端野鉱山産)
(Hariya Y Jour Fac Hokkaido Univ.
10, 1961)



Nsutite(ギリシアTartana産) (Zwicker Mijer Taffe:Am Min 48,1952)

した結果 かつてハイドロハウスマン鉱と呼ばれていた生成物は ハウスマン鉱と β -MnO(OH)との混合物であることを報告している。しかし 天然のものについては検討していない。

水マンガン鉱 (Manganite)

化学成分は $MnO(OH)$ 。人工では α -, β -, γ -MnO(OH)が知られている。水マンガン鉱はこの γ -MnO(OH)に相当する。本邦では 乾電池原料として 古くから 北海道 東北地方産のものが知られていたようであるが 鉱物学的には詳細に研究されたのは 1938年~1939年の可児弘一・田中豊による研究で 北海道湯の沢 メップ鉱山 および秋田県大岱鉱山等のものが報告されている。1947年に 発行された日本鉱物誌には 上述の外に 青森県・新潟県・石川県・京都府・長野県・高知県等から報告されている。

本邦の水マンガン鉱の産出は 新第三紀層中の層状鉱床 および菱マンガン鉱を主とする浅熱水性鉱脈鉱床ならびに古生層中のマンガン鉱床の酸化帯等から産出する。パイロルース鉱 クリプトメレーン鉱と共生し その産状は 脈状のもの 空隙中に自形の結晶として着生するもの または塊状のもの等である。空隙中に産するものは 黒色金属光沢の美晶を呈することが多い。

本鉱物は天然の環境において 酸化脱水しやすい鉱物

で 水マンガン鉱の仮晶のまま パイロルース鉱に変化する事が多い。また時には サイロメレーン鉱 ブラウン鉱 ハウスマン鉱に変化する場合も報じられている。

グロータイト (Groutite)

化学成分は $HMnO_2$ で 1947年に Gruner によって ダイアスポア (Al_2O_3)—針鉄鉱 ($HFeO_2$)系の Mn の端成分である事が 報告されている。非常に珍しい鉱物で 本邦では 1959年に 北海道美利河鉱山から 針谷宥によって発見されたに過ぎない。

本鉱物は 光沢 色 硬度 条痕 比重等 すべて水マンガン鉱に類似し 識別は容易ではない。結晶は板状で 放射状の集合体をなしているものが多い。色は濃黒色 半金属光沢 劈開は完全である。条痕色は赤味を帯びた赤褐色である。

共生鉱物は 水マンガン鉱 石英 重晶石等である。

リシオフォル鉱 (Lithiophorite)

化学成分は $Li_2Mn^{II}Mn^{IV}Al_4O_{18} \cdot 6H_2O$ または $(Al, Li)MnO_2(OH)_2$ あるいは $LiMn^{III}Mn^{IV}_2Al_2O_9 \cdot 3H_2O$ として表わされ Li と Al を含む二酸化マンガン鉱物の1種とされている。

肉眼的には やや緑色を帯びた黒色を呈し 条痕色は黒色である。一般に微粉状で サイロメレーン鉱とは判別困難である。

本邦では 1963年 宮城県宮崎鉱山から 南部松夫・岡田広吉によって報告されたにすぎない。宮崎鉱山のリシオフォル鉱は 第三紀中新世のモンモリロナイト化された凝灰岩 凝灰質砂礫岩中に胚胎する層状の酸化マンガン鉱床の上・下盤付近から産出する。

共生鉱物としては 水マンガン鉱 ホランド鉱で ふうの二酸化マンガン鉱 (たとえば クリプトメレーン鉱 パイロルース鉱 横須賀石等) と共生しないことは興味ある事実である。

また 本鉱物は X線回折線が 轟石に酷似していることは 注意を要することである。 (筆者は鉱床部鉱石課)



轟石 (静岡県池代鉱山)

轟石の電子顕微鏡写真 (Hariya Y. Jour. Pae. Sci, Hokkaido Univ. 10. 1961)

