

最近北上山地で見つかった新しいマンガン鉱物

その1 南部石 (nambulite)

吉井 守 正

はじめに

これまでに北上山地で見つけられた新鉱物といえは 1961年に渡辺武男らが野田玉川鉱山から吉村石 (yoshimuraite)を報告したのにつづいて 1967年から69年にかけて 南部松夫らが 小晴鉱山産の万次郎鉱 (manjirōite) 赤金鉱山産の赤金鉱 (akaganeite) 田野畑鉱山産の神津閃石 (kōzulite)を相次いで報告している。これら4種のうち赤金鉱は鉄鉱物だが そのほかはどれもマンガン鉱物である。これらの鉱物のあらましは Introduction to Japanese minerals (Geological Survey of Japan, 1970) にまとめられている。

さて 筆者は 北部北上山地の岩泉帯を中心とする地域で産出するマンガン鉱物を研究するうちに つぎのような2種の新しいマンガン鉱物を見つけた。ひとつはパラ輝石 (rhodonite)の親類にあたり リチウムとナトリウムを含む南部石 (nambulite) もうひとつは マンガン金雲母 (manganooan phlogopite)の親類でバリウムに富む脆雲母の木下石 (kinoshitalite)である。

南部石は 1971年に青木義和(元鉱床部 現在九州大学)・前田憲二郎(技術部)の諸氏と筆者によって また木下石については 1973年に前田憲二郎・加藤敏郎(山口大学)・渡辺武男(秋田大学)・由井俊三(同)・加藤昭(国立科学博物館)・長島弘三(東京教育大学)の諸氏と筆者の連名で それぞれ国際鉱物学連合新鉱物・鉱物名委員に新鉱物の提案をし 鉱物名も含めて承認された。

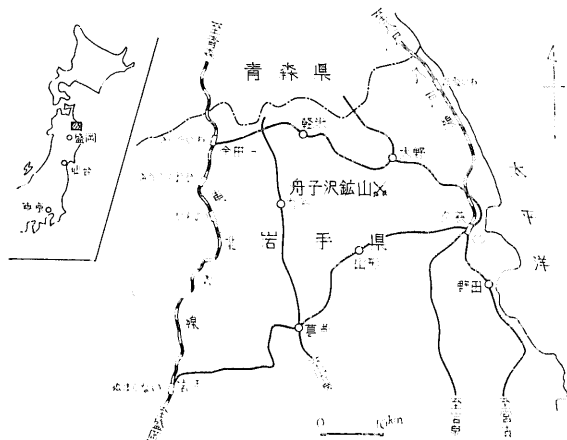
今回はまず 南部石の性質や特徴のあらまし 発見のいきさつなどについてお話ししよう。なお 南部石の詳細については YOSHII, AOKI and MAEDA (1972) と吉井・青木・前田(1973)の論文がある。

南部石の名前は 東北大学選鉱製錬研究所長で マンガンの鉱床や鉱物の研究で功績の高い 南部松夫博士の御名に由来する。

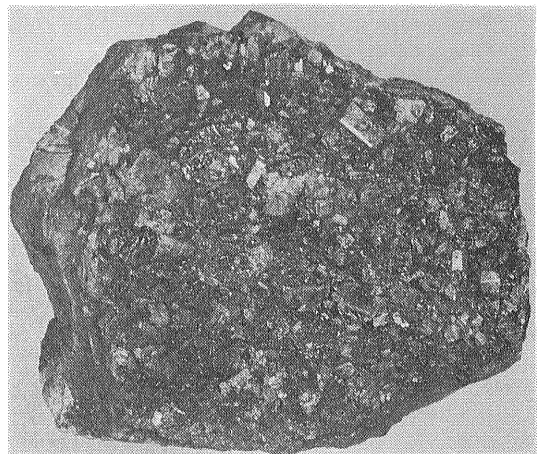
1. 産出地と産状

盛岡を出た東北本線の下り列車が 北上川を水源までのぼりつめ 今度は八戸へそそぐ馬淵川の水系へかけおると やがて金田一に着く。ここからバスで東へ約2時間走り ふたつ目の峠をくだると源田という部落がある。バスをおりて 沢沿いの道を南へ2kmほど入ると 舟子沢マンガン鉱山にたどりつく。ここは岩手県九戸郡大野村で 青森との県境に近く 北上山地の最北端部にあたる(第1図)。

南部石は この鉱山で見つかった。ここに産出する鉱石は ブラウン鉱 (braunite)を主とする。その層状鉱床を貫く細脈の中に南部石が産出した。南部石は赤褐色の粗い結晶をして 脈の中心部に集り 曹長石 (albite) やネオトス石 (neotocite)を伴っている。脈壁の部分はおもに菱マンガン鉱 (rhodochrosite)が埋められている。南部石標本の写真を第2図に示す。



第1図 舟子沢鉱山の位置



第2図 南部石の標本。柱状の鉱物が南部石で この標本ではピッチ状のネオトス石に埋められている。標本の横の長さ約10cm。写真撮影 企画室 山本洋一事務官

第1表 舟子沢鉱山産南部石とバラ輝石の化学分析値

	南部石	バラ輝石
SiO ₂	49.23%	46.70
TiO ₂	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	0.37	0.15
Fe ₂ O ₃	0.40	0.47
MnO	40.67	45.87
MgO	1.32	1.54
CaO	0.81	4.57
Na ₂ O	2.49	0.01
K ₂ O	0.04	0.01
P ₂ O ₅	0.02	
Li ₂ O	1.55	
H ₂ O ⁺	1.63	0.18
H ₂ O ⁻	0.26	0.11
CO ₂	0.19	
Total	98.99	99.62

分析：技術部 前田憲二郎

2. 化学組成

南部石の化学分析値は 第1表とおりで この結果から 化学式は $\text{LiNaMn}_9\text{Si}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ となる。すなわち ひと口でいうと リチウムとナトリウムを含むマンガン珪酸塩である。上の式は 金属イオンを M で表わすと $M_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{30}$ または $(\text{MSiO}_3)_{10}$ となるので 組成から輝石の仲間であろうと考えられる。輝石の仲間では マンガンを多量に含むものには バラ輝石・パイロックスマンガン石 (pyroxmangite) ・セランド石 (serandite) そのほかがある。

あとで述べるけれども 結晶構造的な比較も行なった結果 南部石は バラ輝石にもっとも近く バラ輝石のカルシウムをリチウムとナトリウムで置き換えた鉱物と考えた。これは バラ輝石の分析値をみると 一般に CaO が 2~7% 含まれるのに 南部石では 0.8% と 乏しい事からの解釈である。

南部石に含まれるリチウムとナトリウムは 互いに置換関係にあるのではないかと問題がある。これについては 両者のイオン半径が それぞれ 0.68Å と 0.97Å でかなりちがっているし これまでほかの鉱物で置換する例はほとんどないので 置換関係にはないものと考えておいた。

3. 物理的・光学的性質

南部石の結晶は 橙色を帯びた赤褐色で ガラス光沢をもっている。見つかった結晶は 柱状で粗いものが多い。なかには長さ 8mm に及ぶものもあった。へき開は {001} に完全 {010} と {100} に良好である。結晶の形は第2図のとおりである。

第2表 舟子沢鉱山産南部石とバラ輝石の物理的・光学的性質の比較

	南部石	バラ輝石
比重	実測値	3.51
	計算値	3.49
硬度	6.5	6.5
晶癖	柱状	粒状
色	赤褐色	紅色
屈折率		
α	1.707	1.724
β	1.710	1.728
γ	1.730	1.736
$\gamma - \alpha$	0.023	0.012
光軸角 2V(+)	30°	80°

薄片を顕微鏡で観察すると 南部石はバラ輝石に似ている。屈折率は $\alpha=1.707$ $\beta=1.710$ $\gamma=1.730$ で これらをバラ輝石と比べると 南部石はバラ輝石よりも α と β の値が低く 光軸角は $2V(+)=30^\circ$ とかなり小さい。複屈折は $\gamma - \alpha = 0.023$ で大きいので 干渉色もバラ輝石に比べて高い。南部石と舟子沢鉱山産のバラ輝石を比較したものを第2表に示す。

4. 格子定数

南部石の結晶は三斜晶系に属し 格子定数 $a_0=7.621$ $b_0=11.761$ $c_0=6.731\text{Å}$ $\alpha=92^\circ 46'$ $\beta=95^\circ 05'$ $\gamma=106^\circ 52'$ $V=573.4\text{Å}^3$ で 単位格子中の分子数 $Z=1$ 比重計算値 $G \text{ calc.} = 3.49$ 空間群 $P1$ または $P\bar{1}$ である。

第3表で 南部石とそれに近い鉱物の格子定数を比べてみる。格子定数の上では 南部石は バラ輝石のほか マンガンバビングトン石 (babingtonite) にも似ている。マンガンバビングトン石は しかし $M_9\text{Si}_{10}\text{O}_{30}$ という形の化学式をもち (ついでにイネス石 (inesite) は $M_9\text{Si}_{10}\text{O}_{30}$ の形である) 南部石とは異っている。したがって 結晶構造の上でも 南部石はバラ輝石にもっとも近い関係にありそうだ。

5. いきさつ

1967年のことである。舟子沢鉱山を訪ねたとき 事務所の戸棚の中に赤褐色の粗い結晶をした鉱物が目にとまった。一見バラ輝石に似たこの美しい鉱物を所長の大倉嘉造氏にねだってわけてもらった。粗くてきれいな結晶だし とにかくちよつと調べてみよう。そんな程度の発端であった。

とにかく 持ち帰った 2-3 個の標本から薄片を作ってもらって 鏡下観察をしてみた。コンスコープ像を出すと アイソジャイアーが ぐにゃつと曲って 光軸角が小さいことを示している。ユニバーサルステージで光軸角を測定すると $2V(+)=30^\circ$ で バラ輝石が 60°

第3表 南部石とそれに関係する鉱物の化学式と格子定数

鉱物名	化学式	a_0	b_0	c_0	α	β	γ	a_0/b_0	c_0/b_0
1. 南部石	$\text{LiNaMn}_3\text{Si}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$	7.621Å	11.761Å	6.731Å	92°46'	95°05'	106°52'	0.648	0.572
2. パラ輝石	$\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}$	7.708	11.86	6.710	92°39'	93°54'	104°35'	0.650	0.566
3. パイロクスマンガン石	$(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})_6\text{Si}_7\text{O}_{21}$	7.557	15.99	6.671	94.5°	94.3°	91.9°	0.473	0.417
4. ペクト石*	$\text{Ca}_2\text{NaSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$	7.04	7.99	7.02	95°17'	90°03'	102°28'	0.881	0.879
5. イネス石	$\text{Ca}_2\text{Mn}_7\text{Si}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8.927	9.245	8.842	96°51'	95°26'	85°38'	0.966	0.956
6. マンガンバビングトン石	$\text{Ca}_4(\text{Mn}, \text{Fe})_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$	6.88	11.80	6.77	90°30'	93°30'	104°54'	0.583	0.574

* セラド石の化学式は $\text{Mn}_2\text{NaSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$

文献: 1. 吉井・青木・前田 (1973), 2. LEABAU (1959), 3. BUERGER (1956), 4. RYALL *et al.* (1968), 5. VINOGRADOVA *et al.* (1966)

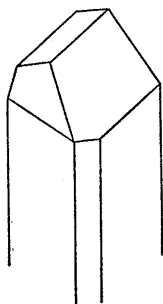
以上であるのに比べて大変小さい。光軸角が小さいのでこの鉱物はパイロクスマンガン石の疑いができた。

X線粉末回折を行なった。粉末回折のパターンは低角度の側ではパラ輝石に似た回折線がありまたパイロクスマンガン石に一致する回折線もあるなどしてまことにふしぎなパターンが得られた。しかしよく調べるとそれは単なる両者のまぎりではなくこの鉱物独特のパターンであることがわかった。こうなって来ると是非知りたいのは化学組成だ。それには試料の量がたらない。

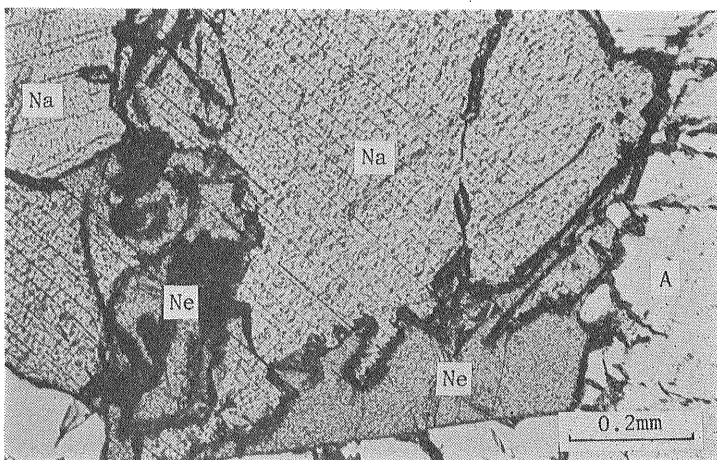
翌年の春 筆者は舟子沢鉱山へ飛んだ。化学分析用の試料を得るためである。残念なことにこの変な鉱物の脈を産出した下4坑はそのときすでに水没していた。このため南部石の産状を直接見る機会も現場で採集する機会も得られなかった。大倉氏が保存しておられた標本の中には紅色をした粗粒のパラ輝石がまじっていたがこれと南部石の脈との関係もわからないままだ。産状についてはすでに述べたけれどあれは大倉氏の言と標本の観察によるものなのである。とにかく大倉氏に再びねだって事務所にある限りの標本をすべてもらい受けた。舟子沢鉱山はこの時を最後に閉山してしまった。

試料を分離精製して化学分析を技術部の前田技官に依頼した。また単結晶のX線回折写真をプリセッション法で撮ることにしこれを青木技官(当時)に依頼しこれらの人々との共同研究に乗り出した。

三斜晶系というのがこんなにやっかいなものとはそれまで知らなかった。a b c軸の長さがみなちがうのはよいとしてこれらが互いに直交せずゆがんだ空間を作っているのは第1に頭に描きにくい。プリセッション写真を撮るにしても格子定数が未知なばあい結晶軸の方向をさぐりあてるのは大変だった。三斜晶系のばあいはいわば軸はどのようにでも取れるわけで同じ鉱物でも文献によってまちまちになっているのも困ったものだ。三斜晶系の軸を一義的に決めるものに既約格子がある。南部石の格子定数は既約格子によるものだ。南部石と比較する鉱物も原著の格子定数を既約化しておいた(第3表)。この変換のための計算や南部石の格子定数の精密化と指数付けには電子計算機を使った。とにかく三斜晶系の結晶はやっかいだ。



第3図 南部石結晶の形状 鉱床部 遠藤祐二技官原図



第4図 南部石の顕微鏡写真 Na: 南部石 Ne: ネオトマ石 A: 曹長石

三斜晶系の結晶の外形を調べたり プリセッション写真を読んだりするときに 結晶軸や軸角関係がどうなっているかを見定めるのに便利な方法を考へつけた。 a b c の各軸の向きを知るのに フレミングの左手則のような指がまえをする。 このとき 親指・人さし指・中指のそれぞれがこの順に c b a 軸の向きを示す。(覚え方: "親" は "主人" だから主軸 (c 軸) 以下指の順に $b \rightarrow a$) これはもちろん 逆格子のばあいにも適用されるし ちょっと便利だ。

さて 1969年の初秋のことであった。前田技官から電話があった。リチウムが成分として含まれているというのだ。どうやらこの変な鉱物の正体がわかって来たようだ。前田技官は納得のいくまで何度も分析をくり返し その気迫と執念はすごいものがあつた。機器分析も動員された。これには技術部の東野徳夫技官と同じく寺島滋技官をわずらわした。試料の追加を請求されて もともと手持が少ないので 分析結果が出たときには全部なくなり まぼろしの鉱物になるのではないかなど考へて ひやひやものであつた。

リチウムを含むマンガン珪酸塩というのは ざらにはない。筆者は 従来の報告例を片ぱしから当って 比べてみた。ひとつだけ 南部石によく似たものが残つた。その鉱物は Hydrorhodonite である。結晶は赤褐色で 比重が2.7 化学分析値をみると Li_2O 1.23% とリチウムを含んでいる。 MnO 30.83% SiO_2 44.07% なので 組成はどうやらパラ輝石に近い。これらの点では南部石とよく似ている。しかし MgO 6.98% とマグネシウムに富むのは特異で またもつとも特徴的なのは H_2O 11.84% と水に富むことである (この化学分析値については 吉村 (1967) 267頁 第145表参照)。水は結晶水として付いているものとして 筆者が化学式を作ってみると $(\text{Li,Ca})\text{MgMn}_3\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に近いものとなつた。しかしこの鉱物が報告されたのは 1875年で X線の発見された1895年より20年も古い。そして その後の研究もないので この鉱物と南部名をこれ以上詳しく比べることはできなかった。結局 結晶水の付いていることが hydrorhodonite の特徴のはずであるが その点からは 南部石は 大きく異なると考へて この鉱物との比較は それまでとした。

このようにして 共同研究者はじめ多くの人々の協力のもとに 1971年の早春に やつと鉱物の性質を記載するに足るデータが出そろつた。この鉱物が 新鉱物に値するかどうかは 自分で考へ迷うことなく 専門家

の判断にゆだねる方が早道である。だめでもととなのであつて よしんば パラ輝石の変種という形におさまつたにしても 珍しい鉱物が産出した事にはちがひがなく それが記載されたデータは残るのである。こう考へれば気も楽だ。

さっそく データを国際鉱物学連合新鉱物・鉱物名委員会の国内委員会へ持ち込んだ。これらの投票の段階になって 国外でも ほとんど同じような鉱物の研究が進められているのを知つた。ある先輩から 新鉱物が出るときは 重なつて出るものだ と聞いて そんなものかと大して気にもとめていなかったが これは本当のようだ。筆者らは幸運であつた といえよう。

ともあれ 難産でへとへとなつたけれど 筆者の力不足は多くの人々に支えられて みちのくの南部地方から南部博士にちなむ 南部石を 産み出すことができた。

(筆者は 鉱床部鉱物研究課)

引用文献

- BUERGER, M. J. (1956): The determination of the crystal structure of pectolite, $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_2\text{O}_9$. *Z. Kristallogr.*, vol. 108, p. 248—262.
- GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN (1970): *Introduction to Japanese minerals*. 208p.
- LEBAU, F. (1959): Über die Kristallstruktur des Pyroxmangits $(\text{Mn,Fe,Ca,Mg})\text{SiO}_3$. *Acta Cryst.*, vol. 12, p. 177—181.
- RYALL, W. R. and THREADGOLD, I. M. (1968): Inesite from the Broken Hill lode, New South Wales, Australia. *Amer. Mineral.*, vol. 53, p. 1614—1634.
- VINOGRADOVA, R. A., SYCHKOVA, V. A. and KAVALOV, YU. K. (1966): Manganiferous babingtonite from the Rudnyi Kaskad deposit, Eastern Sayan (in Russian). *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, vol. 169, p. 434—437.
- YOSHII, M., AOKI, Y. and MEADA, K. (1972): Nambulite, a new lithium- and sodium-bearing manganese silicate from the Funakozawa mine, northeastern Japan. *Min. Jour.*, vol. 7, p. 29—44.
- 吉井守正・青木義和・前田憲二郎 (1973): 岩手県舟子沢鉱山産の新鉱物南部石. 地質調査所月報 vol. 24 p. 223—231.
- 吉村豊文 (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之部 vol. 9 特別号—1 485p.