八雲鉱山産菱マンガン鉱の色の变化

Variation in colour of rhodochrosite from Yakumo mine.

戸 莉 賢 二 (Kenji Togari) *

Abstract : The colour of rhodochrosite is pale light pink when pure, but commonly it is pale pink, dark pink, purple, reddish brown and brown in natural crystals. In the Yakumo mine, colour of rhodochrosite crystallizing in the early stage is pale or dark pink, or rarely purple, and the saturation is pale, while those crystallizing in the later stage are variable from reddish pink to reddish dark orange(brown) in colour, and the saturation is deep. It is remarkable that the former is almost free from iron component, whereas the latter always contains about 10 percent of FeO.

ま え が き

菱マンガン鉱は金属鉱脈中に産するときには淡紅色又は鮮紅色にて美しい結晶をしめすことが多い。本論文にては、この菱マンガン鉱の色の变化についてのべる。産状的にみて、銀含有量の高い所と、低い所で著しい色の变化が認められ、その原因について実験的に考察してみた。菱マンガン鉱のマンガンの同形イオン置換は Mg, Fe, Zn, Cd, Ca などであり、その各系列での研究結果も多数報告されているが、本報文で取り扱う発色原因は金属イオンに起因すると考えられるので、この点について検討を加えた。特に色相に関係するものは Mn と Fe であり、Mg, Ca については詳細な検討からは除外した。

試 料

本報文で使用した試料はすべて八雲鉱山より採取したものである。八雲鉱山は北海道西南部、渡島半島のほぼ中央に位置し、函館本線八雲駅より西方約 24km、地形は渡島、檜山の国境に近く急峻な山系をしめす。

地質の概略を述べると、堆積岩類は新第三紀中新世の八雲頁岩層を最下部層とし、これを整合的に被覆して訓縫層といわれる、いわゆる緑色凝灰岩を主とする火山砕屑岩類が南東部に広く分布している。

これらの堆積岩類中には各所に石英玢岩、玢岩、安山岩、粗粒玄武岩などの貫入岩体があり、きわめて複雑な形態で岩株、岩床、岩脈状に分布し、それらによつて堆積岩類もまた複雑な構造となつている。

鉱床は上記各種の火成岩類によつて表わされる火成活動の所産として形成された浅熱水性裂か充填鉱床で、菱マンガン鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱を主要構成鉱物とし、ほかにわずか

* 北海道大学理学部地質学鉱物学教室

(昭和 39 年 12 月 21 日受理)

に随伴鉱物として黄鉄鉱、黄銅鉱、四面銅鉱、硫マンガングル、石黄、鶏冠石、自然硫、輝安鉱、重晶石、方解石、石英等を伴っている。

鉱化帯の分布は既に知られたもので 50 数条の露頭をなして分布しているが、本実験に使用した試料の産地大切鉱床、五号鉱床を胚胎せる本鍾構造線をはじめとし 5 鉱床 4 構造線となっている。

大切、五号鉱床は N 60° W の走向をもつ本鉱山最大の構造線に胚胎するもので、渡島半島の脊稜および貫入火成岩体の一般的分布方向に一致し、古期基盤岩構造の反映と見られる点が強くかつ温泉湧出を伴っている。

鉱化作用の順序については一般につきのように報告されている（赤塚政美，1962）。

第 I 期 鉛、亜鉛鉱化作用

- (1) 本鍾鉛、亜鉛鉱化作用
- (2) 下盤三号鍾鉛、亜鉛鉱化作用

第 II 期 マングングル化作用

- (1) 下盤二号、本鍾鉱化作用、淡紅色緻密質菱マンガングル
- (2) 下盤二号、本鍾鉱化作用、紅色良結晶縞状菱マンガングル

第 III 期 ボサ状菱マンガングル、硫化鉄鉱、方解石鉱化作用

- (1) 下盤一号鍾断層に伴う鉱化作用、その他各脈中のボサ状菱マンガングル
- (2) 万才坑、銀の沢露頭群鉛、亜鉛石英脈

しかし第 II 期の中にはマンガングルと鉛、亜鉛の同時晶出状構造も見られ、マンガングルとして晶出する時期と鉛、亜鉛を主として晶出する時期が、全く異なるものであるのか、場所および鉱液の状態により一見分離して見えるのかは疑問のあるところで、議論されている問題である。筆者もまた、微量成分、鉱物物性の観点から実験検討している段階であるので結論は他日にゆずる。本報告ではマンガングルのみを取りあげているのでこの問題にはふれず従来の報告に従って一応第 II 期のものとして取扱う（赤塚政美，1962）。

これらの鉱物の位置的分布をみると、第 I 期に亜鉛の優勢な鉛、亜鉛鉱化作用に始まり、次第に鉛の品位が上昇していった。第 II 期になり第 I 期の鉱化作用の分布地域を越えて広範囲にわたり、優勢なマンガングルの鉱化作用があつた。この第 II 期のマンガングルの鉱化帯は、大切鉱床の胚胎する構造線を主体として比較的規模の大きな構造線に特徴的に認められ、石黄、鶏冠石、自然硫、輝安鉱などは富鉱体の末端部に、重晶石などは富鉱体の上部に見られる。

第 III 期の鉱化作用は終息期で第 I、第 II 期の鉱脈のガンマ状部や二、三の特殊な地域にみられ黄鉄鉱、方解石、菱マンガングル、方鉛鉱、閃亜鉛鉱が産出する。

本報告に使用した菱マンガングルの試料は上記の第 II 期のもののみで、その産状から細分するとつぎのようになり、菱マンガングルにそれぞれ特徴が見られる。

第 II 期

II-Ia 淡紅色菱マンガングルで SiO₂ 成分を多く含み時々縞をつくる。YR-1

II-Ib 赤紫色菱マンガングル YR-8

II-Ic 重晶石

II-IIa 赤色菱マンガングルで鉛、亜鉛を伴う時には紫色を呈することもある。この鉱石が本鉱山の主要鉱石となっている。YR-2

II-IIb 赤～淡紅色で塊状をして産し II-Ia と色は似ているが、 SiO_2 成分がすくない特徴をもっている。この時期で硫化鉱物を伴ってくるときには、ruby ore が濃集してみられるが、硫化鉱物が伴わない場所では菱マンガン鉱は暗色になりその変異は著しい。YR-3, YR-4, YR-5, YR-7, YR-9, YR-10, YR-11

以上のべたように本報告で実験に使用した菱マンガン鉱の試料は、第 II 期の 4 つの時期のものの代表的なものと、第 II 期最後の II-IIb 時期のとくに、暗色度の変化の著しいもの合計 10 ケである。

化 学 分 析

この研究では菱マンガン鉱の色彩についての実験を取り扱ったので完全全量分析はしなかつた。発色原因ならびに明度に深い関係のある鉄、マンガンの量比の変化がどうなっているかをしらべてみた。さらに金属イオンと炭酸根との関係を考慮するために炭酸ガス分析も試みたが、今回の少い結果では結論をだすには至らなかつたが、今後、さらにデータを集めて検討したい。

鉄、マンガンについては従来用いられている重量法で分析したもので、キレート試薬による滴定法も相互の関係をしらべるために試みたが、このことについては後の機会に報告する。

炭酸ガス分析については“ドロマイト中の炭酸根の定量”の方法を用いた。炭酸ガスの吸収には 70cc 容量の 30% 苛性カリ溶液使用によるカリ球を用いた結果である。

なお、重量分析ならびに炭酸根の分析について群馬大学工学部分析化学教室の松田俊治教授にお願いした。

分析結果は第 1 表のとおりである。この結果と産状との関係を考えてみると、非常に大きな特徴が見られる。すなわち、YR-1, YR-2, YR-8 の三つの試料はいずれも鉄成分が極度に少量で 1% 以下であるのに対し、他の試料はすべて 10% 前後であり連続的な変化を示さないことである。産状からみると前者の三試料は早期晶出のものから主要マンガン鉱石な晶出のものの時期のものであり共生する硫化鉱物も同時に晶出している。

後者の試料は硫化鉱物が晶出のとき分離して同時晶出しない場所にもみられる菱マンガン鉱である。

つぎに色彩の点から考えると、前者は、何れも美しい淡紅色で、時には集合状態により肉眼的には帯紫色にみえることもあるが（詳しくは色彩のところで後述）色相は紅色である。それに反し、後者は色度も深く若干の相異はあるが必ず暗色である。

このことは晶出末期になると、菱マンガン鉱のマンガンの位置に、鉄が置換により入つ

第 1 表 八雲鉱山産菱マンガン鉱の化学分析

	MnO	FeO	CO ₂	Total
YR-1	53.21	0.42	39.23	92.86
YR-2	58.00	0.77	37.95	96.72
YR-3	49.48	10.15	36.87	96.50
YR-4	49.54	10.40	38.69	98.63
YR-5	49.99	10.22	36.08	96.29
YR-7	47.02	8.99	36.07	92.08
YR-8	56.95	0.18	35.26	92.89
YR-9	49.29	10.60	36.36	96.25
YR-10	48.76	10.72	36.76	96.24
YR-11	47.61	9.21	35.49	92.31

(分析者 松田俊治)

てくること、それに伴い、色相は変らないが、暗色になり、明度が著しく変つてくることを示している。

分析途中の残渣からみて、Mg, Ca がかなり入っているものもあると考えられるが、濁度には影響があるが、この点については今後の問題としたい。

X 線 解 析

上記の 10 試料について粉末法を用いて実験検討してみた。使用した装置は計数管式 X 線装置のノレルコでその実験のときの定格はつぎのとおりである。使用 X 線源は CuK_α 1.54Å, Ni フィルターを用いた。電圧は 35KV, 電流は 13M.A. 走査速度 $2^\circ/1$ 分とした。

この実験より得られた結果を一覧表にしたものが第 2 表である。なお面指数、面間隔、強度の比較のため、ASTM カード記載の数値を参考のため併記した。

第 2 表 八雲鉱山産菱マンガン鉱の X 線解析一覧

hkl	ASTM		YR-1		YR-2		YR-3		YR-4		YR-5		YR-7		YR-8		YR-9		YR-10		YR-11	
	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
012	3.66	36	3.67	11	3.69	12	3.67	11	3.67	8	3.67	11	3.67	11	3.69	11	3.67	13	3.67	14	3.67	16
104	2.94	100	2.95	81	2.97	92	2.99	108	2.96	208	2.96	182	2.96	123	2.96	123	2.96	124	2.96	166	2.96	96
110	2.39	20	2.39	9	2.40	5	2.39	8	2.39	8	2.40	7	2.40	9	2.41	7	2.39	7	2.40	9	2.40	8
113	2.17	27	2.18	10	2.19	10	2.17	7	2.18	7	2.18	7	2.18	6	2.19	10	2.18	9	2.18	6	2.18	9
202	2.00	23	2.00	7	2.02	8	2.00	5	2.00	7	2.01	7	2.01	11	2.01	12	2.00	7	2.00	8	2.01	10
024	1.929	12									1.939	6	1.939	5			1.936	4	1.939	4	1.936	3
019	1.770	30	1.776	18	1.794	12	1.765	13	1.782	10	1.785	12	1.782	11	1.792	17	1.778	16	1.779	19	1.782	16
116	1.703	33	1.773	19	1.782	13	1.769	15	1.769	14	1.773	14	1.776	15	1.779	13	1.769	17	1.773	18	1.773	20
211	1.656	1			1.657	6													1.657	4		
122	1.633	13					1.636	5	1.635	5	1.633	3			1.642	4	1.636	5			1.636	7
214	1.452	1					1.455	4	1.457	4	1.459	4	1.455	5	1.461	5	1.455	7	1.459	4		
208	1.423	1	1.427	4	1.433	3	1.427	3	1.429	4	1.421	4	1.437	5	1.421	4	1.423	4	1.427	5		
030	1.379	10	1.381	3	1.390	5	1.391	5	1.381	6	1.391	3	1.394	6	1.386	4	1.381	3	1.394	3	1.384	5
002	1.306	1	1.309	3			1.312	4	1.310	4							1.309	3	1.310	3		
0210	1.248	1			1.247	6											1.262	3				

この X 線粉末解析からわかるように、如何なる色の菱マンガン鉱も特に大きな変化は認められなかつた。Mn を Fe が置換することによる格子面間隔の変動はほとんどなかつた。従来の報告 (Goldsmith, J.R. 1955, 1957) にもあるとおり MnCO_3 の a_0 は 5.84Å, FeCO_3 の a_0 は 5.82Å であつて、Fe と Mn の組成変化に伴う格子定数の変動はほとんどないものである。Fe 置換による強度変化から Fe の位置の推測が可能であるが、本実験では試料回転などによる強度比較の基礎になり得るような実験条件ではなかつたので面指数の同定の参考になる程度の結果しか得られなかつた。

混入物として検出されたものは微量ではあるが、石英が YR-1, YR-2, YR-7, YR-8 YR-9, YR-10, に、方鉛鉱が YR-3, YR-5, YR-11 に、黄銅鉱が YR-3, YR-5, YR-8 に、それぞれ認められた。従来の混入比較試験から考察してみて、何れも最大 1% 以下であり、試料調整のときの混入と考えられる。

以上の結果から色彩測定に大きな影響をあたえる鉱物の存在はないと考えた。

分 光 反 射 率 曲 線

菱マンガン鉱の色彩を測定するため、この実験ではどんな色あいかということ (色相),

色の濃さ(彩度),そして黒さ(明度)について検討してみた。詳しい測定原理,その再現性については既に報告(戸荻賢二,1959)してあるので今回測定したものについて,方法を簡単にのべる程度にする。反射用分光光度計に直射光を遮蔽して散光反射光のみを取り出して測定できる積分反射球を附属させて分光反射率曲線をもとめた。反射光の強さは,可視光線部で短波長側と長波長側にそれぞれ受光特徴をもつ二本の光電管を用いた。副標準白板にはアルミナ,標準白板には酸化マグネシウムの蒸着膜を使用した。測定範囲は $400\text{m}\mu$ から $760\text{m}\mu$ までで試料の分光反射率曲線は第1図のとおりである。縦軸には反射率を百分比で,横軸には波長を $\text{m}\mu$ 単位で表示した。

なお,この図に示した各波長における分光反射率は副標準白板で補正して得た結果である。

この分光反射率曲線から積分計算機で X, Y, Z, の三色刺激に相当する各組成を計算し,その実測値から x, y, z の三値を算出した。その中から色相を示す二変数が x, y であり,明度を示す変数が Y である。このうちさらに x, y の値から色度図により彩度を百分率で求めた。目的の色彩の検討に必要な, x, y, Y, Pe% (彩度)を一覧表にしたものが第3表である。

まず, x の値についてはその数値が小なるものは桃色,大きくなると赤に近づく, y 値については小なるものから大なるものに向うに従つて紫から桃色,橙色にと変る。

このことから, YR-1 は桃色で

第1図 八雲鉾山産菱マンガン鉱の分光反射率曲線

第3表 八雲鉱山産菱マンガン鉱の色
彩の三属性

	x	y	Y	Pe(%)
YR-1	.3098	.3142	21.15	2
YR-2	.3166	.3206	21.42	4
YR-3	.3331	.3347	19.30	10
YR-4	.3322	.3353	19.50	11
YR-5	.3231	.3206	19.43	5
YR-7	.3310	.3275	17.74	9
YR-8	.3156	.3170	14.95	2
YR-9	.3356	.3392	17.93	13
YR-10	.3407	.3393	15.42	15
YR-11	.3365	.3366	15.81	13

肉眼的にみられる色と全く同じである。YR-2 はさらに桃色に赤みがかつてくる。YR-8 では YR-1 と YR-2 との間間色になるが、肉眼的にみると、その集合状態が異なるため紫色が非常に強く感じられるが、これはつぎの Y 値のところで述べるが明度が低くなるためで色相の相異によるものでないことがはつきりした。他の 7 試料は赤みがかった桃色から橙色で YR-10 がもつとも橙

色に近いという結果になった。彩度をその百分比の数値からみると YR-5 を例外に近いものとして鉄成分の極度に少ないものは彩度が低くなっている。

以上の実験結果からもしつきりすることであるが、色相と明度の関係で実際、感覚により認められる色は、色相には無関係な明度により誤認せられることが多いということである。

考 察 と 結 論

以上の実験結果からつぎの結論がえられた。

1) 八雲鉱山の菱マンガン鉱は晶出時期に何回かの段階があり、その色彩、化学組成に大きな特徴がある。

2) 菱マンガン鉱は第 II 期の晶出時期に産出し、その最後の時期のものに色彩の変化があり常に約 10% 前後の FeO を含んでいるが、早期のものには、ほとんど含まれていない。

3) 色彩は全般として桃色の色相とすることができるが、後期になると橙色に近いものも産出し鉄の含有量によるものか CO₂ 根の影響によるものかなどは、本実験のみでは結論できず、分光反射曲線の更に厳密な実験を必要とする。この点については測定機器が入り次第再検討して後刻報告する。

4) 明度は一般的に鉄組成の高いものは低い、YR-8 の実験事実からも云えることで一元的な原因に帰することはできない。複合的な他の原因については今後の問題である。

5) 彩度については鉄成分の極めて少ない、マンガン成分に殆ど占められるものは非常に低い、すなわち淡い色になる。

6) 菱マンガン鉱中の Fe と Mn の量比が格子定数に及ぼす影響はその差が余りにも小さく検討できないが、Fe と Mn による反射強度の差を検討することにより、相対的な格子内の位置を考える可能性が残されている。

あ と が き

本研究を報告するにあたって、終始、御指導と御助言を頂いた北海道大学の八木健三教授、ならびに舟橋三男教授に厚く感謝の意を表します。また、化学分析については、その

分析全般にわたつて御援助下さつた群馬大学工学部の松田俊治教授に感謝致します。なお試料採集ならびに現地にて種々御助言下さり御便宜を計つて下さつた、中外鉾業株式会社八雲鉾業所ならびに西山保男氏に感謝致します。本研究に文部省科学研究費の一部を使用したことを附記します。

参 考 文 献

- 赤塚政美 (1962) 八雲鉾山の探査現況, 北海道鉾山学会誌, **18**, 25~28.
- Goldsmith, J. R. (1955) The occurrence of manganesian calcites in nature, Geoch. Cosmoch. Acta, **7**, 212~230.
- (1957) The system CaO-MnO-CO_2 : solid-solution and decomposition relations, Geoch. Cosmoch. Acta, **11**, 310~334.
- 戸町賢二 (1959) 鉾物の色について, 鉾物雑, **4**, 313~326.