含滿俺炭酸鹽鑛物の進化に関する 2・3 の資料

(1950 年 9 月 22 日受理)

北 原 順 一*

菱 滿 俺 鑛

多くの研究者により 2 價の Mn・Fe・Ca 及び Mg のイオン半径は求められている。

それらの結果から菱滿俺鑛においては、Fe は Mn を最も容易に置換することが出来ることを示し、Mg は Ca より Mn を容易に置換し得る様に見える。それで $\text{MnCO}_3 \sim \text{FeCO}_3$ 系は完全混溶をなすものと見做されている。Ford は分子容・菱面角及び化学分析の研究から $\text{MnCO}_3 \sim \text{CaCO}_3$ 系

	Goldschmidt	Pauling	Zachariasen
Ca	1.06Å	.99Å	.99Å
Mn	.91	.80	—
Fe	.83	.75	—
Mg	.78	.65	.71

においては比較的少量の他の分子が CaCO_3 を置換出来るだろうことを推論し、尙、分子容・菱面角において MnCO_3 は CaCO_3 と最も密接な関係があるから類質同像的に MnCO_3 は CaCO_3 を置換するだろうことを考えたのである。又 $\text{CaCO}_3 \sim \text{FeCO}_3$ 系も完全に類質同像混溶をなすものであることが判明している。

菱滿俺鑛の屈折率と比重¹⁾ は化学組成と共に變化するのであつて、その系の 4 端成分の割合から計算することが出来、菱滿俺鑛の化学成分の如何によつて 3 つの三角形圖の何れかに投影することが出来る。第 3・第 4 の端成分が殆んど等しい場合は、鑛物は 2 つの圖表中に表わすことが出来る。 $\text{Ca} \div \text{Mg} \div \text{Fe}$ の場合は、3 つの圖中に表わせる。第 4 の端成分が少量である場合のうち、Ca が少量の時は Mg に、Fe の少量の時は Mn に、Mg が少量の時はその 3/4 は Ca に 1/4 は Mn にそれぞれ加えることにする。

長野縣上伊那鑛山産菱滿俺鑛

長野縣濱横川鑛山産の菱滿俺鑛の化学成分は既に地質學雜誌²⁾ に記載しておいた。こゝでは上伊那鑛山産のものゝ化学成分に就て述べる (第 1 表参照)。上伊那鑛山産の薔薇輝石は少量である。紅色薔薇輝石に伴つて菱滿俺鑛が共生しているが、これらと混じたものから薔薇輝石だけを分析したものの成分を差引いて菱滿俺鑛の成分

第 1 表

を求めた (第 1 表 II)。菱滿俺鑛は薔薇輝石より稍色が淡いことによつて區別することが出来る。菱滿俺鑛は薔薇輝石に比し、更に少量で、分析試料を得る程十分にないため、表に示す様に計算で求めた。これを初期菱滿俺鑛としておく。薔薇輝石より後期即ち炭酸鹽が旺盛になつてから生じた鑛石には淡灰色鑛・淡灰褐色鑛・灰褐色

	I rhodochrosite + rhodonite	II rhodonite	III 薔薇輝石を差引き、 菱滿俺鑛を 100% とした時	IV Ca-rhodoch- rosite
SiO_2	41.52	47.43	—	0.17
Al_2O_3	—	—	—	—
FeO	0.67	0.74	0.17	0.94
MnO	42.61	41.23	54.98	41.63
CaO	8.21	8.74	4.72	15.51
MgO	1.42	1.55	0.51	1.45
CO_2	4.70	} $\text{H}_2\text{O} + (\text{CO}_2)$	39.62	40.59
H_2O	0.43		—	0.14
Total	99.56	99.96	100.00	100.43
			$N_0 = 1.805$ (calc)	$N_0 = 1.767$ (calc)

* 東北大學理學部岩石礦物礦床學教室

圖表中の番號	1	2	3	4	5	6
産 地	後志國稻山 倉石鑛山	後志國山 大江鑛山	山形縣 森鑛山	長野縣 龍島鑛山	石川縣 倉谷鑛山	青森縣 森澤鑛山
FeO wt%	0.46	3.83	0.33	2.75	1.62	n. d
MnO	56.60	55.74	57.05	54.53	55.85	52.64
CaO	2.87	1.29	3.41	2.30	3.34	7.10
MgO	1.35	0.59	0.49	1.25	0.47	n. d
CO ₂	38.00	38.40	38.38	39.04	38.50	39.47
SiO ₂	—	0.03	0.09	0.03	0.23	—
H ₂ O	—	—	0.01	—	—	—
Total	99.28	99.88	99.76	99.90	100.01	99.21
FeCO ₃ mol%	0.7	6.1	0.6	4.4	2.5	—
MnCO ₃	89.4	89.6	91.1	87.4	89.3	85.4
CaCO ₃	5.8	2.6	6.9	4.7	6.8	14.6
MgCO ₃	4.1	1.7	1.4	3.5	1.4	—
G ₄ (obs)	3.59 (吉村)	3.645	3.59 (北原)	3.62 (北原)	3.60 (北原)	—
G (calc) (北原)	3.61	3.67	3.62	3.64	3.63	—
No (calc) (北原)	1.802	1.814	1.804	1.807	1.805	—
鑛 脈	方鉛鑛閃亜鉛 鑛鑛脈	含銀方鉛鑛閃 亜鉛鑛脈	同 左	同 左	同 左	センイ亜鉛鑛 白鐵鑛
分 析 者	吉村豊文 (1937)	金成明 (1932)	北 原	北 原	北 原	増淵堅吉 (1936)

第 1 圖 MnCO_3 - CaCO_3 - FeCO_3 三角形圖

鑛等存するが、これらに含まれる炭酸鹽鑛物はテフロ石・アラバン

ド鑛のような鑛物と共存しているため、炭酸鹽鑛物そのものの分析値を求めることは出来ない。前記鑛石を白色の炭酸鹽鑛物が貫いている。この炭酸鹽鑛物は薔薇輝石と共生している淡紅色の菱滿俺鑛より後期のものと見做すことが出来るのであつて第1表の化學分析表(IV)に示す通りである。即ち炭酸鹽鑛物は表に示す様に初期の菱滿俺鑛から後期の石灰質菱滿俺

表

7	8	9	10	11	12	13	14
石狩國 手稻鑛山	秋田縣 院內鑛山	秋田縣 大石鑛山	石狩國 石鑛山	同 左	靜岡縣 蓮臺寺鑛山	京都府 多賀鑛山	島根縣 北 浦
0.61	0.20	0.09	0.29 ^{紅色}	0.29 ^{淡紅色}	1.78	3.00	1.08
45.36	51.06	50.52	7.67	3.19	1.94	22.34	4.21
6.80	8.04	6.69	48.26	52.83	52.31	29.75	50.38
1.17	1.01	0.53	0.47	0.32	0.61	0.71	0.74
34.74	39.59	36.83	43.39	42.78	43.96	39.64	43.65
11.15	0.12	5.21	—	0.50	—	4.84	0.08
0.04	—	—	—	—	0.18	—	0.13
99.87	100.02	99.87	100.08	99.91	100.60	100.23	100.27
1.1	0.3	0.1	0.4	0.4	2.5	4.5	1.74
79.9	80.7	84.2	10.9	4.5	2.7	34.8	6.80
15.3	16.2	14.1	87.5	94.3	93.3	58.7	89.91
3.7	2.8	1.6	1.2	0.8	1.5	2.0	1.55
—	3.54 (北原)	3.35 (北原)	2.74	2.67	—	—	G22° 2.79(山口)
3.52	3.52	3.55	2.83	2.77	2.77	3.12	2.81
1.788	1.787	1.792	1.677	1.666	1.668	1.724	(山口) 1.672(obs) 1.673(calc)
金銀鑛脈 (水銀脈)	金銀鑛脈	銀 鑛 脈	金銀鑛脈	同 左	金銀銅鑛脈	滿俺鑛脈	輝綠玢岩の空 隙
北 原	北 原	北 原	金 成 明 (1932)	同 左	増淵 堅 吉 (1936)	益富壽之助 (1940)	山 口 鎌 次 (1937)

鑛に進化するものであつて、濱横川鑛山に見る様な滿俺方解石脈は存しない。

日本産含滿俺炭酸鹽鑛物

火成岩が侵入することによつて生ずる鑛石の帶狀分布は方鉛鑛・閃亜鉛鑛鑛脈帶に次いで、金銀鑛脈帶・水銀鑛脈帶等の順位である。この分布は鑛床學³⁾において一般の通則になつてゐる。方鉛鑛・閃亜鉛鑛脈帶より先にも石英金鑛脈帶があるが、菱滿俺鑛の伴うのは溫度の低い方の生成に係る金銀鑛脈帶である。筆者は方鉛鑛・閃亜鉛鑛鑛脈に伴う菱滿俺鑛及びそれより溫度・壓力も低い時期の生成に係る金銀鑛脈及び水銀鑛脈に伴つて産する菱滿俺鑛の化學成分に就て検討を試みた。日本産のもので既に報告されている含滿俺炭酸鹽鑛物及び筆者の分析によるものを示すと、第2表の通りである。

多少とも銀を含んでいても方鉛鑛・閃亜鉛鑛鑛脈に伴うものゝ特徴は CaO の含量の少なく而も MnO の含量の多いことは注目すべきである。鉛・亜鉛鑛脈に伴う菱滿俺鑛は所謂滿俺鑛脈中に産する菱滿俺鑛の中で MnO の最も多いものよりさらに MnO が多い傾向がある。吉村豊文による滿俺鑛床においては B₃ 時期のもの成分に當るものである。これらとは別に鉛・亜鉛鑛脈中にはアンケル石の成分を示すものがある。渡邊萬次郎による山形縣森鑛山産⁴⁾のものは第2期の沈澱に係る含銀方鉛鑛・閃亜鉛鑛脈(第1期珪酸の沈澱、第3期硫化鐵、主として白鐵鑛の沈澱、第2期は吉村の B 時期に當る)に伴うもので、第2表中に示す様に化學成分が報告されている日本産のものゝうち MnO の含量は最も多いものである。但し、MnO+FeO の含量は長野縣龍島鑛山及び石川縣倉谷鑛

第2圖 MnCO_3 - CaCO_3 - MgCO_3 三角形

C_1 時期にかけて生成するものの成分に當る。これらとは別に (10~14) 金銀鑛脈には満俺方解石も産する例がある。渡邊萬次郎・中野長俊の研究にかゝる青森縣湯の澤鑛山⁷⁾ 産のもの (第2表6) は纖維亞鉛鑛・白鐵鑛及び硫砒鉛鑛に伴うものであつて、溫度の低い時期に生成したものと見られる。第1圖及び第2圖に示すように金銀鑛脈に伴うもの、分野に近く投影される。

FeO の含量が比較的多く CaO の量の少ないものの種類は少ないため MnCO_3 - FeCO_3 - MgCO_3 三角形圖に投影されるものは鉛亞鉛鑛脈に伴うものの1部と、加蘇鑛山産の1種である (第3圖)。

勿論以上の事實は、日本産のものの化學分析のデータだけによるものであつて、決定的でなく、寧ろ廣い分野に投影されることは當然豫想されるのであるが、現在迄の段階として一應報告しておく。更に今後多くのデータによつて統計的に調べてみるのは興味ある問題の1つである。

山口鎌次による島根縣北浦産⁷⁾ の満俺方解石の産狀は特殊のものに屬する。

満俺鑛脈に伴うもの、分析のデータは吉村豐文⁹⁾・益富壽之助¹⁰⁾ 及び北原によるものがあるだけであるが、それらのデータから満俺鑛脈に産する含マンガン炭酸鹽鑛物の進化に就て總括してみると、鐵滿俺質方解石・鐵質菱滿俺鑛・石灰質菱滿俺鑛・菱滿俺鑛・石灰質菱滿俺鑛及び満俺方解石の順位である。益富壽之助による京都多賀鑛山産の満俺方解石は菱滿俺鑛中に縞目をなして存し、菱滿俺鑛より後生的乃至二次的のものと見られる。

筆者は上記の事實から金屬鑛脈に伴う含満俺炭酸鹽鑛物にもその脈の下部に産するものと上部に産

山産のものが最も高い値を示す。後志國大江鑛山産のものは金銀鑛脈に伴うというより、含銀方鉛鑛・閃亞鉛鑛に伴うものと解釋した方が適當である。鉛・亞鉛鑛脈⁶⁾ に伴うものは前記の外、後志國稻倉石鑛山産のものがある。大江鑛山産のものは FeO の含量が比較的多いため、第2圖に投影するのは適當ではない。

金銀鑛脈・水銀鑛脈に伴うものは (第2表7・8・9)⁶⁾ CaO の含量がやゝ多く、 MnO の含量は鉛・亞鉛鑛脈に伴うものより少ないものであつて、石灰質菱滿俺鑛に近い成分を示すものである。満俺鑛脈においては B_3 時期から

第3圖 MnCO_3 - FeCO_3 - MgCO_3 三角形

するものとは成分に差異があるものとする。金銀鑛脈に伴う菱マンガン鑛中の MnO 含量は、鉛・亜鉛鑛脈の或位置に産する菱満俺鑛中の含量程多いものは産しないことが豫想される。勿論何れにしても鑛液の成分・温度及び壓力は炭酸鹽鑛物の晶出する時期によつてその化學組成の上に重要な要素となるものであつて、含マンガン炭酸鹽鑛物は成分に廣い範圍があることになる。鑛物の成分は溶液の成分だけによるものでなく、晶出時期によつては溶液の成分が全般的に反映しないこともありうる。1 地域の現象が他の地域に凡て當てはまるという譯のものでなく而も同一地域でも脈によつて異なることもありうることを推察される。含マンガン炭酸鹽鑛物の生成順序における成分變化と、それらと共生する鑛物とは今後更に十分研究されねばならない問題であるが、次第に炭酸鹽鑛物の種類と共生する鑛物との關係は判明するようになるものと期待される。地學者は鑛脈狀に現出する炭酸鹽鑛物の成分を各位置において多く決め、それらの關係に就て結論を下すことが必要になるが、多くの研究者は鑛物の特徴である各々の局部における類質同像の變化を無視する傾向がある。

以上の記述は化學成分のみに就てであるが、晶出時期によつて、晶癖がどの様に變るものであるかを調べてみるのも残された問題である。終りに臨み、森鑛山産の貴重な試料を筆者に分與され、筆者の實驗に便宜を與えられた渡邊萬次郎先生に對し感謝の意を表する。杉本良也學士は手稻鑛山（同氏の東北大岩鑛教室卒業論文昭和 25 年）産の試料の 1 部を筆者に提供された。研究費の 1 部は文部省科學研究費による。

追記 吉村豐文による加蘇鑛山産の含マンガン炭酸鹽鑛物のデータ及び筆者による濱横川鑛山産のものデータは別表中には省略した。三角形圖に投影したものは各人による分析データから、筆者が計算したもの、値である。含マンガン炭酸鹽鑛物が石英と共生しているため、分析試料に石英を混じているもの即ち第 2 表の分析結果に SiO_2 の多いものは SiO_2 を差引いて分子比を算出した。

文 献

- 1) R. G. Wayland : Am. Min., 27, 1942
- 2) 北原 順一 : 地質, 54 卷, 628~639 號, 昭和 23 (1948)
- 3) 加藤武夫 : 鑛床地質學, 昭和 12 (1937)
- 4) 渡邊萬次郎 : 岩鑛, 22 卷, 3 號, 昭和 14 (1939)
- 5, 6) 伊藤貞市・櫻井欽一 : 日本鑛物誌 (上), 昭和 22 (1947)
- 7) 渡邊萬次郎・中野長俊 : 岩鑛, 15 卷, 6 號, 昭和 11 (1936)
- 8) 山口 鎌次 : 地質, 44 卷, 531 號, 昭和 12 (1937)
- 9) 吉村 豐文 : 地質, 45 卷, 532 號, 昭和 13 (1938)
- 10) 益富壽之助 : 京都府鑛物誌, 昭和 15 (1940)

Some Data concerning the Evolution of Manganiferous Carbonate Minerals

(Abstract)

Juniti Kitahara

The principal carbonate molecules in manganiferous carbonate minerals are MnCO_3 , CaCO_3 , FeCO_3 and MgCO_3 . The compositions of the manganiferous carbonates are plotted in three ternary diagrams. A mineral appears in all three field if Ca, Mg and Fe are equally abundant. In plotting, a fourth metal in small quantity is added to others as follows: if Ca, it is added to Mg; if Fe, it is added to Mn, and if Mg, it is distributed 3/4 to Ca and 1/4 to Mn.

Rhodochrosite, Mn-rich, occurs in the interspaces between rhodonite crystals as a product of the mineralization of the first period of the Kamiina Mine. Some varieties of rhodochrosite associated with tephroite and alabandite are also found among the products of the next several mineralizations. The Ca-rhodochrosite forming narrow veinlets is considered to be the last carbonate mineral traversing the main part of the ore deposit.

The evolution of manganiferous carbonates usually takes place in the following order in manganese deposits: Fe-Mn calcite→Fe-rhodochrosite→Ca-rhodochrosite→rhodochrosite→Ca-rhodochrosite→Mn-calcite.

In epithermal veins the succession of ore minerals is usually quartz, pyrite, sphalerite, galena, finally argentite, gold and quicksilver. Undoubtedly it represents in the main decreasing temperature. Rhodochrosite, very rich in Mn, is found as a constituent of zinc and lead veins. Rhodochrosite, somewhat lime-rich, occurs in the gold and silver veins or quicksilver veins.

抄 録

P. H. Humdegardh: Aspects to the Geochemistry and Petrology of Plutonic Ultrabasites in Sweden, Geol. För. Forhandl., Stockholm, 1950, Bd. 72, No. 460, p.51~63.

超塩基性岩類の成因に關する Bowen, Vogt の理論を受けつた筆者は、化學成分 (1 部は分光分析法により定量された) 上の特質により、Sweden 各地、各地質時代の超塩基性岩類を検討し、それらを3つに分類し、更にこの分類を造山運動 (その質については殆んどふれていない) との關連の下に論じている。

造山運動 ("evolution and folding of geosyncline") と同時に活動した超塩基性岩類は一般に SiO_2 に乏しく、 $\text{Mg} > \text{Fe}$ で、斜長石を含む岩石 (Anorthosite, allivalite など) では $\text{Ca} > \text{K} + \text{Na}$ で、P が非常に少なく、Ti が比較的少なく、しかも Cr 及び Ni が多い。之は Sima 帶の basic-magma の最初期分化物である。

epi- 及び non-orogenic condition の下で活動する

超塩基性岩類は、次の2つにわかれる。即ち、basic-magma の中期分化物としてのそれは、 SiO_2 は少ないが、 $\text{Mg}/\text{Fe} = 1 \sim 0.5$ で Ni, Cr を少くしかもたないか、全くもたず、その代り Ti 及び P にとんでいる。Basic-magma の後期分化物としての超塩基性岩類は SiO_2 は少なく、又 $\text{Mg}/\text{Fe} < 0.5$ で、Cr, Ni 共に全く含まず、Ti 及び P に非常にとんでいる。

以上の3者について、筆者は更に次のようにのべている。即ち、sima-帶の basic magma は分化し、その1部は結晶複合體として殘液より分離して深所にとどまり、造山運動に際して貫入運動を起し、之は初期分化型超塩基性岩類となり、他の部分は epi-又は non-造山期において地殻の高所に貫入しつつ分化を起し、その結果中期及び後期分化型の超塩基性岩類を生じたのであると。

この論文には Sweden 各地の超塩基性岩類の化學成分表が載っている。(關 陽太郎)