福島県御斉所鉱山産 manganberzeliite

Manganberzeliite from the Gozaisho

Mine, Fukushima Prefecture, Japan

松 原 聰 (Satoshi Matsubara)

1. 序

Manganberzeliiteは、理想化学組成式 $\text{Ca}_2\text{NaMn}_2[\text{AsO}_4]_2$ を有し、1894年にスウェーデンの 'Långban から Igelström (1894) によって記載された稀産の無水砒酸塩鉱物である。以後、スウェーデンの Sjö, アメリカの Franklin Furnace の変成マンガン鉱床中からも報告されている。なお、この鉱物の Mg 置換体 berzeliite $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2[\text{AsO}_4]_2$ とは同形同構造で、garnet 構造を持ち (Machatschki, 1930: Bubeck & Machatschki, 1935), 両者間に連続固溶系の成立することが天然物 (Blix & Wickman, 1959) および合成物 (Ito, 1968) について確認されている。

最近、筆者は福島県いわき市御斉所鉱山の変成層状マンガン鉱床中より、主に braunite と hausmannite からなる黒色鉱石を切って、rhodonite, manganoan aegirine, rhodochrosite などに伴って産出する manganberzeliite を確認した。本鉱は日本初産であることはもちろん、我国の層状マンガン鉱床中に初生的に産出する最初の砒酸塩鉱物でもある。

我国の層状マンガン鉱床は、主に古生代末から中生代にかけてのチャート、粘板岩などの堆積岩およびそれらを起源とする変成岩中に発達し、しばしば As を主成分とする鉱物あるいは As に富む母岩を伴うことがある。ふつう As はむしろ還元状態で存在し、強い変成作用を受けた鉱床では、Ni や Co と結びついて niccolite, gersdorffite, cobaltite などを作る例が多く知

* 国立科学博物館地学研究部

られている (たとえば Matsubara & Nomura, 1972)。従って高い酸化状態の As (この場合は 5+) を初生的に含む御齊所鉱山の鉱床は成因的にも特異であるといえる。ここでは御齊所鉱山産の manganberzeliite の記載と共に、我国の他の層状マンガン鉱床と比較しながら、その中に含まれる As の挙動を検討する。また本鉱が V を含む種であるところから、層状マンガン鉱床中の V についても触れる。

2. 産 状

御齊所鉱山は、福島県いわき市皿貝部落の西方の鮫川南岸にあり、常磐線平駅の西南西約 18 km に位置する (第 1 図)。鉱床は角閃石—石英片岩と互層する石英片岩中に層状をなして胚胎し、南部・岡田 (1959) によれば、母岩と整合的に二条あり最大巾約 2 m に達する。角閃石—石英片岩、石英片岩は、鉱床の付近で走向南北、傾斜はほぼ垂直で、加納ら (1973) による御齊変成岩類に属し、構成鉱物は量の多い順に、green hornblende, quartz, albite, magnetite, clinozoisite である。これら鉱物の組み合わせにより、変成度は緑簾石角閃石岩相から角閃石岩相に相当するものと考えられる。

現在、鉱山は稼行されていないが、ズリ貯鉱中に確認した初生鉱石の主な構成鉱物の組み合わせは次のとおりである。

I. 初期に生成したと考えられる組み合わせ

- 1), quartz—braunite—
(hematite)
- 2), quartz—“manganoean
yellow amphibole I*”—
(braunite)
- 3), braunite—hausmannite

第 1 図 御齊所鉱山付近の地質略図 (加納, 1973 を参考)

1: 御齊所変成岩類	2: 竹貫変成岩類
3: 深成岩類	4: 新生代堆積岩類
★: 御齊所鉱山	

* Li を含む特殊な含マンガン角閃石 (研究中)

- (manganoan phlogopite)—(iwakiite* あるいは jacobsite)—(quartz)
 4), rhodonite—tephroite—(hausmannite)—(manganosite)—(sonolite)—
 (rhodochrosite)

これらの多くは原構造と関係があると思われる縞状構造をなし、部分的に粒度や組織の多少の変化はあるものの、これを破壊するような規模・様式の物質の移動はなかったものと判断される。

II. I より晩期に生成したと考えられる組み合わせ

- 5), quartz—“manganoan yellow amphibole II”
 6), nambulite—(rhodonite)—(“manganoan yellow amphibole I”)—(rhodochrosite)
 7), manganberzeliite—(rhodonite)—(manganoan aegirine)—(rhodochrosite)
 8), rhodonite—rhodochrosite—(hematite)
 9), manganoan aegirine—quartz—(hematite)

これらの多くは脈あるいは交代的に生成された鉱物集合をなし、I に見られるような縞状構造を持たない。

Manganberzeliite は 3) の組み合わせを切る脈中のみ見出し、少くとも二通りの異なった外観を有する。一つは、巾 5 mm 以下の単独脈として、

第 2 図 Manganberzeliite の顕微鏡写真

Mb: Manganberzeliite Ae: Aegirine Ab: Albite
 Rc: Rhodochrosite Rh: Rhodonite
 スケールは 0.1 mm. 左右いずれも One Nicol

* 和名磐城鉱 $\text{Mn}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4(\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{3+} \approx 2 : 1)$ 正方晶系 (松原・加藤・長島, 1975)

あるいは rhodonite などに伴って、不定形の塊をなして産する。鏡下では、rhodonite のほかに、manganoe aegirine, rhodochrosite, albite とも共存し、それらの間隙を充填する形で存在し、しばしばそれらの小結晶を包有する(第2図)。今一つは、rhodochrosite 中に埋没するもので、径 1 mm 程度の自形結晶をなし、双眼顕微鏡下での観察から、a (100), e (201) および (211) の三面が認められた(第3図)。なお a (100) はいかなる種類の garnet でも極めて稀にしか現われない面である。

第3図 Manganberzeliiteの結晶図

3. 物理的性質

Manganberzeliite は蜜黄ないし黄橙色、条痕は淡黄色で、樹脂状光沢を有し、劈開は無、断口は不規則である。硬度は $4\frac{1}{2}$ 、バーマン比重計による比重は4.22である。本鉱山から産出する塊状の nambulite と spessartine とは外観がしばしば酷似するが、前者とは劈開の有無、後者とは硬度の差により識別できる。

顕微鏡下では、淡黄緑色を呈し、多色性、異方性とも存在しない。また光学異常も認められない。浸液法による屈折率は、 $n=1.772\pm0.002$ である。

4. X線粉末回折実験

X線粉末回折実験によって得られた回折値は第1表に示してある。また、合成の $\text{Ca}_2\text{NaMn}_2[\text{AsO}_4]_3$ (Ito, 1968), Långban 産の berzeliite (Machatschki, 1930) および合成の $\text{Mn}_2\text{Al}_3[\text{SiO}_4]_3$ (Yoder & Keith, 1951) の資料と比較して第2表に示す。Machatschki (1930) と Bubeck & Machatschki (1935) による構造解析の結果、berzeliite は空間群 $Ia\bar{3}d$ の garnet 構造を

第1表 Manganberzeliite のX線粉末回折値

hkl	d	Qobs.	Qcal.	I
211	5.110	0.0383	0.0384	30
321	3.343	0.0895	0.0895	20
400	3.127	0.1022	0.1023	40
411	2.946	0.1152	0.1151	5
420	2.797	0.1279	0.1279	100
332	2.667	0.1406	0.1407	20
422	2.553	0.1534	0.1535	40
431	2.453	0.1662	0.1662	8
440	2.210	0.2048	0.2046	3
611	2.028	0.2432	0.2430	3
532				
631	1.843	0.2944	0.2941	5
444	1.806	0.3068	0.3069	10
640	1.735	0.3323	0.3325	30
633	1.702	0.3452	0.3453	3
721				
552				
642	1.671	0.3581	0.3581	35
732	1.589	0.3962	0.3964	5
651				
800	1.563	0.4094	0.4092	18
653	1.494	0.4478	0.4476	3
840	1.398	0.5115	0.5115	8
842	1.365	0.5370	0.5371	20
761	1.349	0.5498	0.5499	5
664	1.333	0.5625	0.5627	8

$$a_0 = 12.506 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

対陰極: Fe, フィルター: Mn

とることがわかっているのので、これによって指数づけをおこなった。(400), (420), (332), (422), (640), (642), (800), (842) の各回折線を測定して格子定数 $a_0 = 12.506 \pm 0.005 \text{ \AA}$ を得た。これは合成の $\text{Ca}_2\text{NaMn}_2[\text{AsO}_4]_3$ の格子定数 $a_0 = 12.52 \text{ \AA}$ (Ito, 1968) に極めて近く、本鉱が manganberzeliite

第2表 Manganberzeliite, berzeliite, 合成 $\text{Ca}_2\text{NaMn}_2[\text{AsO}_4]_3$,
合成 $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ のX線粉末回折値

	Manganberzeliite (御齊所)		合 成 $\text{Ca}_2\text{NaMn}_2[\text{AsO}_4]_3$		berzeliite (Långban)		合 成 $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	
hkl	d	I	d	I	d	I	d	I
211	5.110	30	5.10	40	5.05	20	4.76	6
321	3.343	20	3.339	30	3.31	30	3.10	8
400	3.127	40	3.129	50	3.10	70	2.91	25
411	2.946	5	—	—	2.92	10	—	—
420	2.797	100	2.800	100	2.77	100	2.60	100
332	2.667	20	2.666	35	2.65	30	2.48	10
422	2.553	40	2.556	90	2.53	50	2.37	16
431	2.453	8	2.452	15	2.42	30	2.28	10
440	2.210	3	2.212	2	2.19	10	2.06	6
611	2.028	3	2.030	5	2.00	20	1.886	20
620	—	—	1.978	3	—	—	1.836	2
541	—	—	—	—	1.91	30	1.797	2
631	1.843	5	1.846	5	1.82	60	1.710	2
444	1.806	10	1.806	15	1.78	60	1.681	20
543	—	—	—	—	—	—	1.650	6
640	1.735	30	1.736	40	1.71	90	1.614	30
633	1.702	3	1.703	2	1.68	10	1.589	6
642	1.671	35	1.673	80	1.65	100	1.557	40
732	1.589	5	1.590	5	1.57	10	1.482	2
800	1.563	18	1.565	10	1.55	60	1.456	16
	$a_0=12.506 \text{ \AA}$		$a_0=12.52$		$a_0=12.38$		$a_0=11.63$	
	本 研 究		Ito (1968)		Machatschki (1930)		Yoder & Keith (1951)	

の理想値に近いことを示唆しており、次に述べる化学分析結果とよく一致する。なお garnet の X 線粉末回折値と比較して、(211) の強度が大きい点が特徴の一つである。

SiO₂

5. 化学組成

試料が少量のため、EPMA によって定量分析をおこなった。標準試料としては、分析済の Franklin Furnace 産の manganberzeliite, 合成 Si , 合成 V_6O_{11} を用い、三点でおこなった。補正後の値を第 3 表に示す。なお Fe は 2 価, As および V は 5 価として計算してある。ふつうの garnet でよく見られる累帯構造は少なくとも 反射電子像, AsK α 線像の観察からは認めら

第 3 表 Manganberzeliite の EPMA 分析値

(分析者 由井俊三)

	1	2	3
MnO	20.99	20.87	20.52
MgO	1.10	1.09	1.10
FeO	0.06	0.06	0.06
CaO	18.75	18.78	19.06
Na ₂ O	5.35	5.31	5.62
As ₂ O ₅	52.37	52.66	51.85
V ₂ O ₅	0.66	0.81	0.67
SiO ₂	0.40	0.33	0.29
Total	99.68	99.91	99.17

れない (第 4 図)。これらの分析値から $\text{O}=12$ として計算した化学組成式は、

となる。いずれも理想化学組成式に比較して (Ca+Na) がやや過剰で、(As+V+Si) がやや不足する傾向にある。①と②は同一粒内を分析しているので、化学組成式は互によく似ており、また理想値との差も誤差の範囲として許容できると思われる。しかし③はやや誤差が大きい、これが何に原因するかは不明である。以下、議論に用いる御斉所鉱山産の manganberzeliite の分析値としては②を採用することにする。As の位置がやや不足することに

第4図 Manganberzeliite の反射電子像およびAsK α 線像

①, ②, ③は分析点を示す. a, b は反射電子像, c, d は AsK α 線像. 一辺の長さは 333 μ .

関しては、Sb および P の存在を検討したが、両元素とも定量できるだけの量がないことを確認した。

第4表には、比較のため Långban, Franklin Furnace, 御所山産の berzeliite および manganberzeliite の分析値を示す。Mg および Mn を置換して入り得ると予想される Fe^{2+} は、どの分析値にも共通して極めて少量が認められるにすぎない。このような変成条件下で生成されたものについて言えば、 Fe^{2+} はこの構造中に入りにくいのかかもしれない。Pb は Långban産

第4表 Långban, Franklin, 御斉所鉱山産の berzeliite および manganberzeliite の分析値

	Långban	Franklin	御斉所鉱山
MnO	9.59	19.64	20.87
MgO	9.30	1.01	1.09
FeO	0.03	0.41	0.06
PbO	0.19	—	—
ZnO	—	0.61	—
CaO	18.76	18.43	18.76
Na ₂ O	4.70	4.68	5.31
As ₂ O ₅	54.92	54.52	52.66
V ₂ O ₅	0.09	—	0.81
P ₂ O ₅	1.48	—	—
SiO ₂	0.57	0.35	0.33
H ₂ O(±)	0.36	0.27	—
Total	99.99	99.92	99.91
	Blix & Wickman (1959) Cl 0.025% を含む	Fronde & Ito (1963)	本研究

のものに、Zn は Franklin Furnace 産のものに見い出されている。As を置換する Sb は Sjö 産のものに (Palache et al., 1951), P は Långban 産のものに、Si はすべての産地のものに認められている。V の存在は Långban の berzeliite の三例について既に知られている (Blix & Wickman, 1959) が、御斉所鉱山産のものにはやや顕著に含まれている。

Mg—Mn 置換による組成変化と格子定数との関係は、天然物については Blix & Wickman (1959), 合成物については Ito (1968) によって研究され、第5図に示したように、ほぼ直線の変化として与えられる。御斉所鉱山産のものを図中に投影すると、Ito の直線のやや上方に位置する。Manganberzeliite 成分が多くなるに従い天然のものが合成物より格子定数が大きくなる原因について、Ito (1968) は、イオン半径の大きい Pb の存在によるものと推定している。しかし御斉所鉱山のものは Pb が全く検出されていないので、

第 5 図 $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2[\text{AsO}_4]_3$ — $\text{Ca}_2\text{NaMn}_2[\text{AsO}_4]_3$ 系 (合成物および天然物) の化学組成変化と格子定数の関係
黒丸縦線印は御斉所鉱山産 manganberzeliite

その一つの原因は As を置換する V の影響とも考えられる。Blix & Wickman (1959) も指摘しているように、格子定数の変化は、Mg と Mn のモル比にほぼ完全に依存し、それに大きな影響を与えるほどの Si, P, V および Pb

第 6 図 $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2[\text{AsO}_4]_3$ — $\text{Ca}_2\text{NaMn}_2[\text{AsO}_4]_3$ 系 (合成物および天然物) の化学組成と屈折率の関係
○は合成物、黒丸縦線印は御斉所鉱山産、黒四角縦線印は Franklin 産の manganberzeliite

第5表 日本の層状マンガン鉱床中の As を

変成作用	鉱山名 (県名)	初 生 鉱 物			
		niccolite (NiAs)	gersdorffite (NiAsS)	cobaltite (CoAsS)	その他
広域	蔵木(佐賀)	○	○?		
	四道(愛媛)				
	一宝(愛媛)				
	田口(愛知)			○	
	宝(愛知)		○		mangan-berzeliite
接触あるいは接触交代	御斉所(福島)				
	法花寺野(京都)	○			
	藤井(福井)	○			
	小中山(群馬)	○			
	萩平(群馬)	○	○		
	久良沢(栃木)	○			
	加蘇(栃木)	○			
	横根山(栃木)	○		○	
	大芦(栃木)	○	○		
非	野田玉川(岩手)	○	○	○	safflorite
	栗栖(愛知)				

Alb: alabandite, Pyh: pyrrhotite, Pe: pentlandite, Jc: jacobsonite, Q: sonolite, Kn: knebelite, Rhd: rhodonite, Px: pyroxmangite, Ae: Rhc: rhodochrosite

が含まれる例はまだ報告されていない。

屈折率と Mg—Mn 置換による組成変化との関係を検討するため、Franklin Furnace, 御斉所鉱山産の manganberzeliite と合成物の資料を第6図に表わす。これによると、屈折率は manganberzeliite 成分が多くなるにつれて増大するが、直線的ではなく、その増大率は減少することがわかる。

6. 層状マンガン鉱床中の As および V

我国の層状マンガン鉱床中に As を主成分とする鉱物や As に富む母岩が存在することは、多くの研究者によって報告されており、その主要なものについては Matsubara & Nomura (1972) がまとめている。その結果をもと

成分とする鉱物および母岩

二次鉱物および 母岩中の As	含 As 鉱物と 共存する鉱物	著 者
566 ppm As 250 ppm As 1500 ppm As pharmacosiderite	Q, Px Q, Pyh Rhd, Ae, Rhc	広渡・宮久 (1955) 渡辺・浜地 (1961) 渡辺・浜地 (1961) 渡辺・浜地 (1961) : 高須・名倉 (1967) Matsubara & Nomura (1972) 本研究
annabergite 0.23% As 5000 ppm As 80 ppm As	Q, Sp, Rhd Jc, So, Rhc Alb, Rhd Q, Sp Pys, Kn Rhd, Q Q, Rhd, Pe, Pyh Q, Sp, Rhd, He Q, Rhd, Sp	松 原 (1955) 197/ 渡 辺 (私信) 加藤他 (1965) 高野他 (1960) 加 藤 (私信) 林・井上 (1961) : 桜井 (私信) 戸塚他 (1966) 松原他 (1973) Watanabe (1959) : 浜地・坂巻 (1959) : 加 藤 (1973) 浜地・坂巻 (1959)

quartz, Sp: spessartine,
aegirine Pys: pyrosmalite, He: helvine,

にして、鉱床の変成度と As を主成分とする鉱物、母岩との関係を第 5 表に示してある。これによれば、As は Ni や Co などと結びついて、niccolite, gersdorffite, cobaltite, safflorite を作る。いずれも As はむしろ還元状態にあり、共存する鉱物も酸化状態の高い金属イオン (たとえば Mn^{3+} , Fe^{3+} など) を含まない。なお二次的に生成したと思われる annabergite, pharmacosiderite などはここでは考慮に入れない。御斉所鉱山の場合、現在まで知られている As を主成分とする鉱物は manganberzeliite のみであり、As

* 鉱物としては, hausmannite, braunite, piemontite など,

** 鉱物としては, hematite, aegirine など。

は最も高い酸化状態にある。共存する鉱物も manganoan aegirine があり, braunite や hausmannite とともに直接々している部分がある。このことは、御斉所鉱山の変成層状マンガン鉱床が、生成の初期から末期にいたるまでかなり高い酸化状態にあったことを意味する。しかし、Mn のみについてみると、初期は Mn^{3+} の多い状態 (braunite を主とする) から、末期の Mn^{2+} の多い状態 (rhodonite, rhodochrosite を主とする) へ還元されているように考えられるが、Fe や As のようなより酸化され易い元素と共存する場合は、Mn は低い酸化状態にある方が安定なのかもしれない。

世界的に類例の少ない Långban 型の鉄・マンガン鉱床 (Moore, 1970) では、As は 5+ のほか、3+ (亜砷酸塩鉱物として、magnussonite, trigonite など)、0 (native arsenic: Långban における native arsenic の産状はよくわかっていないが、その成因は native lead の特殊な成因 $[PbS + 2 MnO_2 \rightarrow Pb + SO_2 + 2 MnO]$ のような反応らしい) から想像して局所的な還元作用の働きによるものであろう) の状態で産することが知られている (たとえば Moore, 1970)。また As^{3+} は schallerite のように層状珪酸塩鉱物の Si の一部を置換する形で Franklin Furnace の変成マンガン鉱床中に存在する (Fron del & Bauer, 1953)。ところが御斉所鉱山では、鉱床の変成温度 (厳密には manganberzeliite が生成された時の変成温度) が Långban ($650^\circ C$ 以下; Moore, 1970) や Franklin Furnace ($557^\circ \sim 827^\circ C$; Takahashi & Myers, 1963) のそれより低かったためみかけ上の酸素分圧が高く (都城, 1965)、As の酸化状態が高いもののみが生じたことになったのであろう。いずれにしても manganberzeliite 自身はかなり広い変成温度領域にわたって安定な鉱物であるとともに、酸化・還元状態のかなり広い領域にわたっても存在し得るものと考えられる。

ここで、もし我国のふつうの変成層状マンガン鉱床であつたら、As と結びついたであろう Ni や Co の挙動を考えてみよう。Långban から産出する鉱物中のこの両元素については全く報告されていない。ところが、御斉所鉱山に多産する “manganoan yellow amphibole I” および nambulite には、NiO としてそれぞれ 0.06 wt.%, 0.04 wt.% 含まれている (松原, 研究中)。なお Co は分析していない。ふつう親銅元素として扱われる Ni もこれと結合すべき As などが高い原子価をとると、Mg や Fe^{2+} と類似した親石元素として挙動することのあることがこの事実からわかる。なお Ni が oli-

vine や pyroxene に入ることはよく知られているが, amphibole や pyroxenoid にもある程度入り得るということは注目に値する。このほか変成マンガン鉱床では, Ni はある種の酸化物中に濃集することも知られている (たとえば, 蔵木鉱山産の jacobsite および galaxite 中には NiO としてそれぞれ最高 3.31 wt.%, 5.41 wt.% 含まれている: 広渡, 1969)。

As と同様, V も日本の変成層状マンガン鉱床の母岩にしばしば濃集し (たとえば浜地ら, 1961), また V を主成分とする haradite (Watanabe et al., 1974), unnamed mineral $\text{Ba}_2\text{V}_2[\text{O}_2|\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (渡辺ら, 1973), goldmanite (Yoshimura & Momoi, 1964), roscoelite (Momoi, 1964), aegirine* (渡辺ら, 1973) の産出が知られている。以上のうち, haradite と $\text{Ba}_2\text{V}_2[\text{O}_2|\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ の V は 4 価であり, goldmanite と roscoelite の V は 3 価である (aegirine の V はおそらく 3 価であろう: 長島弘三 (私信))。Manganberzeliite の V は $[\text{AsO}_4]^{3-}$ と $[\text{VO}_4]^{3-}$ との置換が考えられるので, 5 価の可能性が極めて強い。これはすでに述べてきたように, 酸化状態の高い環境で生成されたことから当然予想される。

謝辞: 秋田大学鉱山学部鉱山地質学教室の由井俊三助教授には manganberzeliite の EPMA による分析をしていただいた。ハーバート大学の C. Frondel 教授は標準試料とした Franklin Furnace 産の manganberzeliite を御恵与下さった。Geophysical Laboratory の大橋慶一氏は manganoan yellow amphibole I および nambulite の分析値を御教示下さった。また国立科学博物館地学研究部加藤昭博士には終始有益な御助言を賜った。桜井欽一博士, 無名会山本亮一氏は試料の一部を御恵与下さった。以上の方々に心から厚く御礼申し上げる。

文 献

- Blix, P. and Wickman, F.E. (1959): Ark. Mineral. Geol. 2, 417
 Bubeck, W. and Machatschki, F. (1935): Z. Krist. 90, 44
 Frondel, C. and Bauer, L. H. (1953): Amer. Mineral. 38, 755
 Frondel, C. and Ito, J. (1963): Amer. Mineral. 48, 663
 浜地忠男・坂巻幸雄 (1959): 鉱山地質 9, 340

* 岩手県田野畑山産の $\text{Ba}_2\text{V}_2[\text{O}_2|\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ に共生する aegirine 中には副成分として著量の V を含む。

- 林昇一郎・井上秀雄 (1961): ウランその資源と鉱物 431 朝倉書店
- 広渡文利・宮久三千年 (1955): 鉱山地質 5, 95
- 広渡文利 (1969): 九大理研報 9, 159
- Igelström, L.J. (1894): Z. Krist. 23, 592
- Ito, J. (1968): Amer. Mineral. 53, 316
- 加藤 昭・松本光央・小出義和・今井忠久 (1965): 国内鉄鋼原料調査 (4) 77, 通商産業省
- 加藤 昭 (1973): 桜井鉱物標本 (桜井欽一博士還暦記念事業会)
- 加納 博・黒田吉益・宇留野勝敏・濡木輝一・蟹沢聰史・丸山孝彦・梅村隼夫・光川寛・瀬戸延男・大平芳久・佐藤 茂・一色直記 (1973): 地域地質研究報告(1/5万竹貫), 地質調査所
- Machatschki, F. (1930): Z. Krist. 73, 123
- 松原 聰 (1971): 京都地学同好会報 23
- Matsubara, S. and Nomura M. (1972): Bull. Natn. Sci. Mus. 15, 761
- 松原 聰・加藤 昭・桜井欽一・坂田嘉雄・長島弘三 (1973): 国立科博研報 16, 149
- 都城秋穂 (1965): 変成岩と変成帯, 岩波書店
- Momoi, H. (1964): Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. 15, 73
- 南部松夫・岡用広吉 (1959): 鉱山地質 9, 28 (講演要旨)
- Palache, C., Berman, H. and Frondel, C. (1951): The System of Mineralogy, 7th. Ed. 2, 681, John Wiley and Sons, Inc.
- Takahashi, T. and Myers, C. E. (1963): Symposium: Problems of Ore Deposition, Internat. Geol. Cong., 22nd, Prague, 459
- 高野幸雄・林昇一郎・長島弘三 (1960): 岩鉱 44, 272
- 高須 晟・名倉満雄 (1967): 地学研究 18, 45
- 戸塚好雄・正田幸雄・加藤 昭 (1966): 国内鉄鋼原料調査 (5) 60, 通商産業省
- Watanabe, T. (1959): Miner. Jour. 2, 408
- 渡辺武男・由井俊三・加藤 昭 (1973): 昭和48年度三鉱学会講演要旨集
- Watanabe, T., Kato, A., Ito, J., Yoshimura, T., Momoi, H. and Fukuda, K. (1974): Collected abstract of IMA Meeting '74, 97
- Yoder, H.S. Jr. and Keith, M. L. (1951): Amer. Mineral. 36, 519
- Yoshimura, T. and Momoi, H. (1964): Sci. Repts. Kyushu Univ. Geol. 7, 85
(昭和50年6月12日受理)