鉱 物 学 雑 誌

13 巻

1 号

1976 年 9 月

論 説

大分県豊栄鉱山産クトナホラ石および その他の炭酸塩鉱物類の鉱物学的研究*

Mineralogical Studies on Kutnahorite and Other
Carbonate Minerals from the Hôei Mine, Oita Prefecture

渋谷 五 郎 (Gorô Shibuya)**

原 田 進 造 (Shinzô Harada)***

1. は し が き

天然から産する無水炭酸塩鉱物には三つの主要な同形群が知られている。ホウカイ石群、クカイ石群およびアラレ石群がそれである⁵⁾¹⁵⁾²⁴⁾³³⁾。この中クカイ石群にはクカイ石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、アンケル石 $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ やクトナホラ石 $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ などが含まれ、それらの組成範囲(命名)はPalache・Berman・Fronchelの編集になるDANA's The System of Mineralogy 7th Ed. Vol. II (1951)の中で提案されている³³⁾。その後Mincheva-Stefanova

* 1976年6月23日、名古屋工業大学における日本鉱物学会年会で講演

** 山口大学文理学部地質学鉱物科学教室

*** 山口県立萩高等学校

(1967)はこの三成分系に属する天然産の炭酸塩鉱物 182 個の化学組成を検討し、さらに自身の研究になる Madan および Osogovo 鉛・亜鉛鉱床地帯、Bulgaria からの 11 個の資料を加え $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ 系の全領域と $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 系の中間部のかなり広い範囲にわたって不混和域の広がっていることを指摘した。そしてこの事情を根拠としてクカイ石群の細分化した命名法を提案している²⁵⁾。しかし Mincheva-Stefanova の論拠とした資料には後節でも触れるように、かなりの偏りが認められ、より多様な資料の累積が必要とされるように思われる。したがって本報文では基本的に Palache らの分類に従うことにするが、組成範囲がなお相当に広いので、便宜上比較的少量成分を鉱物名に冠し、例えば Fe-クカイ石、Mn-クカイ石、Mg-クトナホラ石、Fe-Mg-クトナホラ石等第 1 図に示した呼称を用いることにする。これは実際には存在し得ないかも知れない組成のものも含めあくまでも便宜的かつ機械的な分類に過ぎず、合理的分類は今後の研究により確定されていくであろう。

クトナホラ石は Frondel・Bauer(1955) が Kutná Hora, Czechoslovakia や Franklin, U. S. A. 等より見出した Ca-Mn-Mg 炭酸塩鉱物に対して命名されたものであるが、その産出は世界的にもまれといわれている⁷⁾³⁸⁾⁴⁴⁾。本邦では Tsusue(1967, 1971) が長野県竜島鉱山より見出した $\text{Ca}_{0.964}\text{Mg}_{0.493}\text{Fe}_{0.035}\text{Mn}_{0.495}\text{C}_{2.007}\text{O}_{6.000}$ ($\equiv \text{Ca}(\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{CO}_3)_2$) の組成の炭酸塩鉱物に Mg-クトナホラ石の名称を与えたのが公式には初の記載である³⁷⁾⁴¹⁾。しかしこの Mg-クトナホラ石は Mn-クカイ石と称してもよい中間的な組成のものであり、クトナホラ石の定義に、より近い分析例がすでに埼玉県秩父鉱山産の炭酸塩鉱物について木下亀城・牟田邦彦(1957)や宮沢俊弥(1958)により与えられている²⁰⁾²⁹⁾³²⁾。その後、ここで報告する豊栄鉱山と北海道渡島国石崎鉱山からもその産出が知られた¹⁸⁾²⁶⁾³⁰⁾³¹⁾。特に豊栄鉱山については宮久三千年・石橋澄・本村慶信(1971)により鉱床学的、鉱石学的研究がなされ、その一部としてクトナホラ石の存在が指摘された²⁶⁾。さらに宮久三千年・原田進造・石橋澄・渋谷五郎・本村慶信(1975)はクトナホラ石を中心にその化学組成と鉱物共生を詳細に検討し鉱床の生成過程を論じた²⁷⁾。

本報文は豊栄鉱山 1 号鉱床の主要脈石の一つであるクトナホラ石およびその他の炭酸塩鉱物について、より広範な鉱物学的諸性質の記載を行うことを目的としている。

号鉱床は古生代シルル紀の石灰岩を交代して生成されたものであるが、多種類の鉱物の産出が知られている。それらはケイカイ石、カイトツキ石、カイトツザクロ石、ベスブ石、オノ石、デンキ石、リョクレン石、リョクデイ石、キシウンモ、カオリン、モンモリロン石、セキエイ、ホタル石、スズ石、マラヤ石、シゼンソウエン、ジリュウテッ鉱、オウテッ鉱、ハクテッ鉱、リュウヒテッ鉱、(テツ)センアエン鉱、(含ギン)ハウエン鉱、ヘルツェンベルグ鉱、オウドウ鉱、オウシャク鉱、モウ鉱、フランク鉱および炭酸塩鉱物である。

炭酸塩鉱物は組成的に Ca-Mn-Mg-Fe の4成分系に属してその種類に富むが、主要なものとしてクトナホラ石、クカイ石、リョウマンガン鉱、ホウカイ石等が見出された。しかし、ホウカイ石の一部を除けば端成分に近い組成のものは少なく、大部分多少にかかわらず上記4成分を含有しているという顕著な特徴が認められる。

宮久らによると1号鉱床をつくる金属鉱物と非金属の脈石鉱物とは相い半ばし、脈石鉱物の量的割り合いは、炭酸塩鉱物>セキエイ>スカルン鉱物>粘土鉱物>ホタル石の順になっている。また金属鉱物として最も多量に産するものは下部においてはジリュウテッ鉱、上部においてはオウテッ鉱であるが、ジリュウテッ鉱はしばしばクカイ石やクトナホラ石に包有されてハクテッ鉱に変化していることが多い。

炭酸塩鉱物類は一般に鉱体の晶洞中で鉱石鉱物を基盤に着生している場合と数 cm ないし 3 m 幅の脈状をなして石灰岩を交代する場合、あるいは石灰岩を切る鉱脈の盤際に沿って生成している場合等に分類される。塊状のものが多く、微小な菱面体結晶あるいは最大 5 cm に達する板状～葉片状をな

第2図 豊栄鉱山産クトナホラ石 (試料番号5)。最大長 7.5 cm

して産することがあり、ときに樹枝状の集合体が見られる。第2図にクトナホラ石(試料番号5)の写真を示した。クトナホラ石は淡紅白色、クカイ石は淡黄褐色、リョウマンガン鉱は紅色等色合いに若干の特徴は認められるものの、相互の識別は肉眼的には困難なことが少なくない。共生関係がかなり複雑なため明瞭とはいいい切れないが、鉱体の中心部から周辺部へ向ってクカイ石→クトナホラ石→リョウマンガン鉱の順に大まかな累帯配列を示している。またクトナホラ石については鉱床の深部ほどMgに富む傾向があるようである。

3. 実 験 試 料

1号鉱床より採集した炭酸塩鉱物の中から代表的標本12個を選び実験試料とした。試料の鉱物名は次項以下の実験結果に基づくものである。試料の簡単な産状等の記載を第1表として示した。

第1表 豊栄鉱山産炭酸塩鉱物の実験試料

試料番号	主要鉱物名	産 状 等 の 記 載
1	ホ ウ カ イ 石	—105mレベル東部、硫化鉱体を切る5cm幅のクトナホラ石脈中にMg-クトナホラ石(試料8)と共生している3mm大の白色針状結晶。
2	ホ ウ カ イ 石	—75mレベル東部、結晶質石灰岩を貫く2m幅のクトナホラ石脈の上部境界付近に位置する白色塊状結晶。
3	Mn-ホ ウ カ イ 石	—30mレベル東部、スカルン帯に接する結晶質石灰岩中の30cm幅の脈状ホウカイ石、へき開の良く発達した数cm大の板状結晶。紫外線照射で螢光を発する。
4	ク ト ナ ホ ラ 石	—15mレベル東部、石灰岩を貫く硫化鉱脈の脈際に約15cm幅のクトナホラ石脈が見られるが、その外側部の淡黄白色のモザイク状集合結晶。
5	ク ト ナ ホ ラ 石	+15mレベル、スカルン帯に接する石灰岩体中を走る20~50cmの脈状をなして産する。帯黄乳白色の板状集合結晶で、センアエン鉱などの硫化鉱物を伴う(第2図)。
6	ク ト ナ ホ ラ 石	—15mレベル東部、試料4のクトナホラ石のより内側部の淡黄色粗粒のモザイク状結晶で、セキエ

試料番号	主要鉱物名	産 状 等 の 記 載
7	ク ト ナ ホ ラ 石	イ, キヌウンモ, 硫化鉱物が共生する。 —45m レベル東部, 硫化鉱体を切る5~10m 幅の脈状をなして産する。帯黄白色の樹枝状集合をなす結晶で, 紅色のリョウマンガン鉱と共生している。
8	Mg-ク ト ナ ホ ラ 石	—105m レベル東部, 試料1のホウカイ石と共生する淡黄白色の1mm 大の板状結晶の集合体。セキエイが共生している。
9	Mg-ク ト ナ ホ ラ 石	—45m レベル東部, 硫化鉱体を貫く10~20cm 幅の小脈をなし, 帯黄乳白色不透明のモザイク状粗粒結晶の集合体である。これを切って1~3mm 幅のリョウマンガン鉱とホウカイ石の微細脈が見られる。
10	Fe-ク カ イ 石	—45m レベル東部, 石灰岩および結晶質石灰岩体を交代したクトナホラ石脈をさらに1m 幅で貫く脈状のもの。帯黄白色の結晶で, 樹枝状, 花卉状集合体である。顕微鏡下ではクトナホラ石と細かく累帯配列をなす。
11	Ca-リョウマンガン鉱	—45m レベル東部, 硫化鉱体を1m 幅の脈状をなして貫く。桃紅色の繊維状結晶の集合をなし, Mg-クトナホラ石と共生する。
12	Ca-リョウマンガン鉱	—135m レベル, 硫化鉱体を2m 幅のクトナホラ石脈が貫いているが, その中心部約50cm の間は1cm 幅のクトナホラ石とリョウマンガン鉱の細脈が交互に配列している。試料のリョウマンガン鉱は桃紅色の細粒結晶である。

以上のほかに比較参考試料として他産地の数種の炭酸塩鉱物を使用した。

4. 顕微鏡観察と光学的性質

豊栄鉱山産炭酸塩鉱物の顕微鏡写真の数例を第3図に示した。炭酸塩鉱物類の相互の判別を鏡下で行なうことは一般に困難であるが, 同図1に見られるようにホウカイ石にはへき開が発達していることが多く, また波動消光も見られない。これに反して, 他種鉱物とくにクトナホラ石は不規則粒状の結

第3図 豊栄鉱山産炭酸塩鉱物類の顕微鏡写真。

1. へき開の顕著なホウカイ石 (試料番号1)。
2. 波動消光をなすクトナホラ石 (試料番号5)。
3. リョウマンガン鉱(R)とホウカイ石(C)に貫かれるクトナホラ石(K) (試料番号9)。
4. クカイ石とクトナホラ石 (一部アンケル石) との累帯構造 (試料番号10)。

晶でへき開の発達が悪く、波動消光の現象が顕著である (第3図2)。この光学現象は後述のように、化学組成の微妙な変動に基因するものと考えられる。またクトナホラ石はリョウマンガン鉱やホウカイ石の小脈に横断されていることがある。これはあるいは離溶関係を示しているのかも知れない⁸⁾⁹⁾¹¹⁾³⁴⁾ (第3図3)。リョウマンガン鉱にはしばしば繊維状の結晶の発達が特徴的に見られる。その他、クカイ石の特徴として累帯構造が良く発達する (第3図4)。一見単結晶のような外観を呈するこのクカイ石もその内容は薄いクカイ石とクトナホラ石との累帯であることが EPMA による分析で明らかになった。

代表的な数種の炭酸塩鉱物について、その屈折率を通常の浸液法および標準ガラス法を用いて測定した。その結果を第2表に示したが、この表には参考比較資料として、津末昭生³⁷⁾による竜島鉱山産 Mg-クトナホラ石とリョウ

第2表 豊栄鉱山産炭酸塩鉱物の屈折率。数字は試料番号。W, R, Fは比較参考資料。

		ω	ϵ
W	ホウカイ石	1.658	1.486
F	Mn-ホウカイ石	1.680	1.503
3	Mn-ホウカイ石	1.685 $\pm$ 0.003	1.494 $\pm$ 0.003
F	Mn-ホウカイ石	1.713	1.519
F	クトナホラ石	1.727	1.535
5	クトナホラ石	1.731 $\pm$ 0.002	1.529 $\pm$ 0.002
9	Mg-クトナホラ石	1.717 $\pm$ 0.002	1.524 $\pm$ 0.002
R	Mg-クトナホラ石	1.712 $\pm$ 0.003	1.523 $\pm$ 0.003
R	Mg-クトナホラ石	1.710 $\pm$ 0.003	1.519 $\pm$ 0.003
W	クカイ石	1.679	1.502
10	Fe-クカイ石	1.740 $\pm$ 0.003	1.531 $\pm$ 0.003
W	リョウマンガン鉱	1.816	1.597
R	リョウマンガン鉱	1.812 $\pm$ 0.003	1.592 $\pm$ 0.003
R	リョウマンガン鉱	1.806 $\pm$ 0.003	1.591 $\pm$ 0.003
12	Ca-リョウマンガン鉱	1.710 $\pm$ 0.003	1.591 $\pm$ 0.003

W:Winchell, R: 竜島鉱山 F:Franklin

マンガン鉱および A. N. Winchell の教科書に所載されている端成分に近い組成のホウカイ石、リョウマンガン鉱、クカイ石、それに Frondel らによる Franklin 産 2, 3 の炭酸塩鉱物の屈折率も合せて表示した。これらはいずれも光学的に一軸性負角結晶である。ホウカイ石は Mn を、またクカイ石は Fe を固溶するほど屈折率は高くなる。他方クトナホラ石は Mg に、またリョウマンガン鉱は Ca に富んでいるもので屈折率が小さくなる傾向が顕著にうかがえる⁷⁾³⁷⁾⁴⁰⁾⁴²⁾⁴³⁾。

5. 化学的性質

豊栄鉱山産のクトナホラ石を中心とした12個の試料について、重量法と一部原子吸光法を用い化学分析を行った。その結果を第3表に表示した。分析試料は120メッシュ以下に細粉化し、アイソダイナミックセパレーターを使用して数回にわたり磁性分離をくり返した後、110°C、2時間乾燥した。なお一部は重液分離も行った。このようにして調製された試料はX線的にも光学的（屈折率測定）にも単一相であることが確認されており、化学分析、X線解析、屈折率測定以外に比重測定、赤外吸収、示差熱分析等の実験にも使用した。

第3表の化学分析値にみられるように、豊栄鉱山産の炭酸塩鉱物には多少

第3表 豊栄鉱山産炭酸塩鉱物の化学組成。数字は試料番号。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO	53.32 %	51.16 %	44.00 %	31.37 %	27.95 %	28.44 %	24.20 %	28.36 %	29.12 %	32.09 %	10.56 %	9.20 %
MnO	1.64	3.29	10.30	22.01	26.11	23.81	27.36	20.53	18.11	1.01	42.87	42.74
MgO	0.56	0.53	0.57	3.05	3.35	3.74	4.64	6.94	9.41	12.30	3.52	3.73
FeO	0.49	0.69	0.96	2.96	2.44	3.30	2.57	3.37	2.83	13.84	2.27	3.52
Insol.	0.35	0.26	0.50	0.42	0.32	0.62	0.13	0.33	0.10	0.10	0.29	0.21
Ign.Loss	43.78	43.83	43.57	40.11	39.74	40.06	40.33	39.98	40.12	40.36	40.45	40.12
Total	100.14 %	99.76 %	99.90 %	99.92 %	99.91 %	99.97 %	99.23 %	99.51 %	99.69 %	99.70 %	99.96 %	99.52 %
CaCO ₃	95.19	93.24	83.45	58.07	51.89	52.71	45.54	49.94	48.98	51.24	21.70	19.00
MnCO ₃	2.15	4.30	14.05	29.23	34.78	31.68	36.96	25.95	21.86	1.16	63.22	63.32
MgCO ₃	1.75	1.57	1.25	8.84	10.14	11.30	14.25	19.92	25.81	32.02	11.79	12.56
FeCO ₃	0.91	0.89	1.25	3.86	3.19	4.31	3.25	4.19	3.35	15.58	3.29	5.12

にかかわらず Ca, Mg, Fe, Mn の 4 元素が含有されている。はしがきの項のクカイ石—クトナホラ石—アンケル石系の分類命名法を示す三角図(第1図)にこの系に属する豊栄鉱山産の炭酸塩鉱物の化学組成(4~10)を白丸で記入した。同図の黒丸は石橋澄(宮久ら, 1975)による分析値である。これから明らかなように, 組成はかなり広範囲にわたっている。とくに Mincheva-Stefanova が提示した不混和域のうち, クトナホラ石—アンケル石系はともかくとして, クカイ石—クトナホラ石系の, Mg-クトナホラ石とここで命名した領域には明らかに安定相が存在し, したがって訂正の要がある。より多くの資料の累積をまってこの系の不混和域は確定していくであろう。

第4表 豊栄鉱山の母岩の石灰岩(1)および同鉱山産リョウテツ鉱(2)の化学分析値。

	(1)	(2)
CaO	53.93 %	4.96 %
MnO	none	0.44
MgO	0.28	3.55
FeO	0.36	36.26
Al ₂ O ₃	0.47	1.77
TiO ₂	none	0.00
Insol.	1.95	17.73
Ign.Loss	42.45	34.58
H ₂ O(-)	0.24	0.63
Total	99.68 %	99.92 %

なお第4表に母岩の結晶質石灰岩と若干不純物の混入を免かれ得なかったリョウテツ鉱の化学分析値を参考として示した。また、このリョウテツ鉱の屈折率は $\omega=1.869\pm0.003$, $\varepsilon=1.628\pm0.003$ である。

6. EPMA による組成分析

豊栄鉱山産炭酸塩鉱物の一部について EPMA (Hitachi XMA-5 型) を使用して Ca, Mn, Mg, Fe の 4 元素について組成変化を検討した。その実験結果を第4～6図に示す。第4図は(Mg)-クトナホラ石を貫くリョウマンガン鉱とホウカイ石の細脈付近(第3図3参照), 第5図は波動消光の顕著なクトナホラ石(第3図2参照)また第6図は累帯構造の著しいクカイ石-クトナ

第4図 クトナホラ石(K)を貫くリョウマンガン鉱(R)およびホウカイ石(C)周辺の EPMA 線分析チャート。M: リョウクド石, D: クカイ石。

第5図 波動消光の顕著なクトナホラ石の EPMA 線分析チャート。

第6図 累帯構造をなすクカイ石(D)とクトナホラ石(K) (一部アンケル石(A)) の EPMA 線分析チャート。

ホラ石 (一部アンケル石) (第3図4参照) のそれぞれの EPMA 線分析結果で、いずれにも細かい組成変動が認められる。これらの組成変動のうち、とくに (Mg)-クトナホラ石の場合、Mn と Mg との間に強い負の相関が存在し、早期晶出のクトナホラ石は Mg に富み、後期に向うに従って漸次 Mg 含量を減ずる傾向がある。またクカイ石—アンケル石の場合、Mg と Fe との間にやはり著しい負の相関が認められ、後期晶出のものほど Fe に富むようになると思われる。しかし、豊栄鉱山産のクカイ石は一般に Fe 含量が高く、いわゆる定義に沿うクカイ石は少ないようであるので、この事実からはその産状とも合せてクカイ石の晶出は Mg-クトナホラ石とほぼ同時期か、あるいは若干遅れているものと考えられる。その他、クトナホラ石では Mg と Fe、クカイ石では Mg と Mn とがともに正の相関にあることが特徴的である。

前節に述べた定量分析の結果や EPMA の分析結果を基として (Mg)-クトナホラ石と Fe-クカイ石の化学式をまとめてみると次のようになる。

上の式でイタリック文字は少量成分を意味する。

7. 赤 外 吸 収

第7図に豊栄鉱山産の代表的炭酸塩鉱物7種の赤外吸収曲線を示す ($2.5\mu \sim 50.0\mu$)。使用器械は JASCO DS-701G である。ホウカイ石、クカイ石およびリョウクド石の場合 $10 \sim 15\mu$ の間に現出する2本の吸収帯は陽イオンの半径が大きくなるにつれて系統的に短波長側に移動することが知られており、鉱物種の決定に利用できるが、第7図とそれを整理した第5表からは相互にかなりの組成変化があるにもかかわらず極めて類似している¹⁾⁴⁾⁶⁾¹⁷⁾。

8. X線の性質および比重

豊栄鉱山産の12種の炭酸塩鉱物についてのX線粉末回折資料を第6表として表示した。

実験装置および使用条件は次のとおりである。

理学電機製ガイガーフレックス 2001 型, Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) Ni-filt., 30 KV, 20 mA, Time constant: 1 sec., Scanning speed: $1^\circ \sim 1/2^\circ/\text{min.}$, Chart speed: 10 mm/min., Divergency: 1° , Receiving slit: 0.15 mm, Count

第7図 豊栄鉱山産炭酸塩鉱物の赤外吸収曲線。

range: 1000–2000 cps.

第6表には六方格子をとった場合の格子定数, それから計算により求められる格子面間隔, 単位胞体積, 比重の計算値および実測値を掲げた。また末尾に参考比較資料として津末³⁷⁾による竜島鉱山産 Mg-クトナホラ石の数値を付加した。なお, 比重の測定はピクノメーター法によった。

炭酸塩鉱物の判別には $d(104)$ 値の測定が簡便であり, ホウカイ石は $3.01 \sim 3.03 \text{ \AA}$, リョウマンガン鉱は $2.86 \sim 2.88 \text{ \AA}$, またクカイ石は $2.89 \sim 2.91 \text{ \AA}$, クトナホラ石では $2.91 \sim 2.94 \text{ \AA}$ の値を示す。ホウカイ石—リョウマンガン鉱系列についてみると, $d(104)$ 値, 格子定数 a_0 , c_0 , 軸率 c/a , 単位胞体積はいずれも Mn 含量の増大にともなって縮小するが, (Mg)-クトナホラ石においても Mg+Fe 含量の増加とともに同様の傾向を示すようである。Fe-ク

第5表 豊栄鉱山産炭酸塩鉱物の赤外吸収帯 (μ)

U	ホウカイ石*	3.99 (2,506)	5.57 (1,795)	6.99 (1,430)	11.42 (876)	14.03 (713)
3	Mn-ホウカイ石	3.95 (2,532)	5.56 (1,799)	6.97 (1,435)	11.52 (868)	14.10 (709)
5	クトナホラ石	3.95 (2,532)	5.54 (1,805)	7.02 (1,425)	11.50 (869)	14.00 (714)
6	クトナホラ石	4.02 (2,488)	5.56 (1,799)	7.04 (1,420)	11.52 (868)	14.00 (714)
7	クトナホラ石	4.03 (2,481)	5.55 (1,802)	7.05 (1,418)	11.62 (861)	13.90 (719)
F	クトナホラ石*	3.97 (2,519)	5.50 (1,818)	6.97 (1,435)	11.50 (870)	13.87 (721)
9	Mg-クトナホラ石	4.02 (2,488)	5.55 (1,802)	7.02 (1,425)	11.50 (870)	13.90 (719)
U	クカイ石*	3.96 (2,525)	5.54 (1,805)	6.99 (1,430)	11.36 (880)	13.70 (730)
10	Fe-クカイ石	3.98 (2,513)	5.54 (1,805)	7.00 (1,429)	11.40 (877)	13.82 (724)
12	Ca-リョウマンガン鉱	4.01 (2,494)	5.55 (1,802)	7.01 (1,427)	11.48 (871)	13.98 (715)

* 印は比較参考資料, F: Franklin, U: 宇部市海岸産,
() 内の数字は波数(cm^{-1})。

カイ石は通常のクカイ石に比し、そのいずれも逆に増大している。しかし、これらの傾向は試料の全てが4成分よりなっているために一義的な直線関係を得ることは困難である¹⁰⁾¹²⁾²¹⁾。

一方、比重は単位胞体積の大きい(Mn)-ホウカイ石で2.79~2.84と小さく、体積の小さい(Ca)-リョウマンガン鉱で3.41~3.49と大きい。そして(Mg)-クトナホラ石やFe-クカイ石では中間の2.97~3.13の値を示す。ただクトナホラ石の2, 3の試料(4, 5)では若干の不純物の混入のためか実測値は計算値よりやや小さい値が得られている。

クカイ石構造をとるクトナホラ石にはX線粉末回折資料の上で、超格子による反射が(003), (015), (107), (009), (027), (2・0・11), (039), (309)に見られることを、津末は竜島鉱山産のMg-クトナホラ石について報告している³⁷⁾。しかし、豊栄鉱山産のクカイ石群炭酸塩鉱物類ではそれらの反射は著しく明瞭を欠き、通常のX線粉末回折資料のみからはクカイ石型結晶構造と断定するのは困難である。

第6表 豊栄鉱山産炭酸塩鉱物のX線粉末回折資料，格子定数および比重
(最後欄は参考比較資料)

hkl	1 ホウカイ石			2 ホウカイ石			3 Mn-ホウカイ石			4 クトナホラ石			5 クトナホラ石		
	$1/I_0$	obs.	calc.	$1/I_0$	obs.	calc.	$1/I_0$	obs.	calc.	$1/I_0$	obs.	calc.	$1/I_0$	obs.	calc.
003													1	5.428	5.443
101															
012	4	3.846	3.844	5	3.836	3.836	3	3.828	3.832	10	3.757	3.755	10	3.751	3.748
104	100	3.026	3.027	100	3.017	3.018	100	3.015	3.015	100	2.939	2.939	100	2.938	2.934
006	4	2.835	2.835				1	2.819	2.819	1	2.732	2.727	1	2.719	2.721
015															
110	10	2.489	2.488	10	2.484	2.484	5	2.481	2.482	10	2.439	2.440	6	2.438	2.436
113	20	2.278	2.279	13	2.274	2.274	6	2.271	2.272	15	2.228	2.227	7	2.223	2.223
021															
202	20	2.089	2.089	13	2.084	2.085	7	2.084	2.084	13	2.046	2.046	8	2.042	2.043
107															
024							2	1.919	1.916	3	1.871	1.877	5	1.873	1.874
018	27	1.906	1.907	18	1.901	1.900	10	1.897	1.897	15	1.841	1.841	13	1.837	1.837
116	21	1.870	1.870	18	1.865	1.865	7	1.863	1.863	15	1.818	1.818	13	1.816	1.815
009															
211	6	1.600	1.600	2	1.620	1.619	1	1.618	1.618						
122				5	1.597	1.597	2	1.596	1.596	2	1.567	1.568	4	1.564	1.565
027															
10-10															
214	6	1.521	1.521	3	1.518	1.518	2	1.517	1.517	2	1.488	1.488			
208	7	1.513	1.513	5	1.509	1.509	5	1.508	1.507	1	1.459	1.458			
119							2	1.497	1.498						
125															
030	3	1.437	1.437	3	1.434	1.434									
00-12	3	1.417	1.417	3	1.412	1.412									
$a_0(\text{\AA})$		4.977			4.967			4.965			4.880			4.872	
$c_0(\text{\AA})$		17.01			16.95			16.91			16.36			16.33	
c/a		3.417			3.411			3.407			3.353			3.351	
$V(\text{\AA}^3)$		364.8			362.0			361.0			337.5			335.6	
S.G., calc.		2.74			2.77			2.80			3.14			3.18	
S.G., 4°C															
S.G., 20°C		2.79			2.84			2.81			2.97			3.06	

hkl	6 クトナホラ石			7 クトナホラ石			8 Mg-クトナホラ石			9 Mg-クトナホラ石			10 Fe-クカイ石		
	$1/I_0$	obs.	calc.	$1/I_0$	obs.	calc.	$1/I_0$	obs.	calc.	$1/I_0$	obs.	calc.	$1/I_0$	obs.	calc.
003				1	5.417	5.411				1	5.477	5.413	1	5.380	5.400
101							1	4.065	4.068	1	3.956	4.067			
012	6	3.743	3.747	4	3.747	3.740	7	3.734	3.734	4	3.736	3.731	10	3.720	3.719
104	100	2.928	2.930	100	2.926	2.923	100	2.920	2.929	100	2.924	2.919	100	2.911	2.911
006	1	2.714	2.717				5	2.709	2.717	3	2.707	2.707	2	2.703	2.700
015	1	2.559	2.579	1	2.571	2.572							1	2.564	2.562
110	5	2.435	2.436	3	2.433	2.433	8	2.428	2.426	4	2.426	2.425	10	2.417	2.417
113	8	2.222	2.223	5	2.219	2.219	15	2.215	2.215	7	2.215	2.213	20	2.205	2.206
021							7	2.117	2.083	2	2.174	2.083			
202	6	2.040	2.042	4	2.039	2.039	12	2.039	2.034	5	2.035	2.033	16	2.027	2.027
107									2.037						
024	3	1.874	1.873							2	1.863	1.865	4	1.861	1.860
018	7	1.834	1.834	5	1.824	1.828	15	1.830	1.833	5	1.828	1.828	14	1.823	1.823
116	8	1.813	1.813	6	1.811	1.809	15	1.809	1.809	7	1.806	1.806	15	1.801	1.801
009									1.811						
211	1	1.538	1.587										2	1.575	1.575
122	3	1.563	1.565	2	1.562	1.563	3	1.559	1.559	2	1.558	1.558	4	1.552	1.553
027									1.560			1.557			
10-10															
214	2	1.485	1.485	1	1.483	1.483	3	1.479	1.480	1	1.478	1.479	4	1.474	1.474
208	3	1.465	1.465	2	1.462	1.462	2	1.463	1.463	1	1.459	1.460	2	1.454	1.455
119							2	1.451	1.451						
125															
030										1	1.427	1.426			
00-12															
$a_0(\text{\AA})$		4.872			4.866			4.851			4.850			4.834	
$c_0(\text{\AA})$		16.32			16.23			16.30			16.24			16.20	
c/a		3.345			3.336			3.360			3.348			3.352	
$V(\text{\AA}^3)$		334.9			332.9			332.2			330.8			327.9	
S.G., calc.		3.16			3.17			3.15			3.13			3.11	
S.G., 4°C															
S.G., 20°C		3.10			3.13			3.10			3.08			3.08	

hkl	11 Ca-リヨウマンガン鉱			12 Ca-リヨウマンガン鉱			Mg-クトナホラ石 豊栄鉱山		
	I/I ₀	d(Å) obs.	d(Å) calc.	I/I ₀	d(Å) obs.	d(Å) calc.	I/I ₀	d(Å) obs.	d(Å) calc.
003							1	5.411	5.399
101							8	3.731	3.725
012	10	3.681	3.678	7	3.688	3.678	100	2.914	2.913
104	100	2.867	2.865	100	2.875	2.879	2	2.701	2.699
006							1	2.564	2.564
015							5	2.423	2.422
110	5	2.393	2.395	5	2.400	2.401	10	2.209	2.210
113	6	2.182	2.182	5	2.188	2.188	6	2.031	2.030
021									2.026
202	6	2.008	2.007	6	2.012	2.012	3	1.862	1.862
107							9	1.823	1.823
204				1	1.844	1.844	11	1.804	1.803
018							10	1.800	1.880
116	11	1.778	1.774	12	1.787	1.782	2	1.578	1.578
009				12	1.778	1.774	4	1.556	1.556
211									1.554
122							1	1.512	1.511
027							3	1.477	1.476
10,10							2	1.457	1.457
214							2	1.445	1.444
208									
119							2	1.398	1.398
125									
030									
00,12									
a ₀ (Å)		4.789			4.801			4.8438 ± 0.0008	
c ₀ (Å)		15.925			15.97			16.196 ± 0.004	
c/a		3.325			3.325			3.344	
V(Å ³)		316.3			318.7			328.1	
S.G. calc.		3.42			3.41			3.05	
S.G. 4°C		3.41			3.49			3.00	

上述の問題解明のため、クトナホラ石（試料番号5）の単結晶X線プリセッション写真を撮影し（003）の反射を確認した。したがって、この試料は空間群 $R\bar{3}$ に属することが明らかになった。また、Philips 社製四軸型単結晶X線自動回折装置を用いて（00 l ）の反射強度を実測し、これと $\text{Ca}(\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})(\text{CO}_3)_2$ の化学式に基づき、クカイ石構造をとるものとして計算した構造因子

第7表 豊栄鉱山産クトナホラ石
（試料番号5）の構造因子

h	$F_c/2$	$F_o/2$
3	2.5	2.1
6	-10.9	-9.6
9	2.9	6.1
12	45.4	43.9
15	-6.8	-9.6
18	5.3	2.8

F_o の値との比較を第7表に示した。この表からも明らかのように、試料5のクトナホラ石は空間群 $R\bar{3}$ に属するクカイ石型構造をなすものと思われる。いま、クカイ石の $\text{Ca}-\text{CO}_3$ 層をA層、 $\text{Mg}-\text{CO}_3$ 層をB層と呼ぶことにすると、豊栄鉱山産のクカイ石群炭酸塩鉱物はその化学組成に見られるように、CaがA層を占有するに不足する場合と過剰の場合が存する。クカイ石構造を

とる以上, Ca がA層に優先的に収容されると考えるのが妥当であるが, プロトドロマイトの存在を考慮すると A, B 両層にわたって Ca, Mg, Mn, Fe の4元素がかなり不規則に配置している可能性もあり, 結論を今後の研究にまきたい¹³⁾¹⁴⁾²⁴⁾³⁹⁾。

9. 熱 的 性 質

豊栄鉱山産の代表的な炭酸塩鉱物について示差熱分析を行い, その結果の一部を第8図に示した。使用した装置は三田村理研工業(株)製自動記録式示差熱分析装置で, 実験条件は次の如くである。

昇温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, 示差熱感度: $\pm 250 \mu\text{V}$, チャート速度: 150 mm/hr. , 雰囲気: 空气中, 試料量約 200 mg

(Mn)-ホウカイ石やCa-リョウマンガン鉱は単一の吸熱ピークで特徴づけられている。ただ後者は MnO や FeO の酸化によるかなり顕著な発熱反応が吸熱ピークに直ぐ引き続いて認められる。これに対して(Mg)-クトナホラ石やFe-クカイ石では $710\sim 760^{\circ}\text{C}$ 付近に見られる第1段の鋭い吸熱ピークと 900°C 前後に発達するやや鮮鋭さに乏しい第2段の吸熱ピークの2回にわたる熱反応によって特徴づけられている。これらの特徴はクトナホラ石は基本的にはクカイ石構造をとることを示唆しているもののようで, 実際 Frondel らはこの点を重視してクトナホラ石の所属を定めている²⁾³⁾¹⁶⁾²²⁾³⁵⁾³⁶⁾。

第9図に(Mg)-クトナホラ石の示差熱分析曲線をそのMg含量の順に従って示してみた。これらの実験結果に認められる傾向を列挙すると次のようである。

(1) 2段階にわたる吸熱ピークの存在はクカイ石の場合と同様である。しかし, クカイ

第8図 豊栄鉱山産炭酸塩鉱物の示差熱分析曲線

第9図 豊栄鉱山産(Mg)-
クトナホラ石の示
差熱分析曲線

石では両者のピークともほぼ同等の大きさかむしろ高温側の吸熱ピークの方が若干大きく発達する。そして緩やかな前駆現象が曲線上に読み取れる。これに対してクトナホラ石では低温側の吸熱ピークは極めて鮮鋭で前駆現象も無く急激に分解反応が生起する。また鮮鋭さに劣る高温側の吸熱ピークよりも格段に大きい。

(2) 低温側の吸熱ピークは、主に Mn, Mg, Fe よりなる B 相の熱分解に対応するものと思われるが、その温度は Mg 含量の増加とともに低下する傾向が認められる。また、吸熱ピークに引き続いて小規模の発熱が伴うが、これは MnO や FeO の酸化に起因するのであろう。高温側の吸熱ピークは Ca を主体とする A 相の分解に対応し、同様にこのピークに引き続き若干の発熱反応が見られる。これは Mg, Mn や Fe と CaO との反応による発熱と思われるが、しかし高温側の吸熱ピークが低温側のものに比し著しく小さい事実より考えて A 相にも Mn, Fe 等 Ca 以外の陽イオンが含まれ、これらの酸化による発熱も重畳している可能性がある。

(3) Mg, Fe 含量の高いクトナホラ石では主要な 2 本の吸熱ピークの間に 2, 3 の小さな吸熱、発熱の反応が複雑に伴う。ただ、それらの熱反応と

化学組成との関係には必ずしも一義的な対応は認められない。このことは B 相内においても陽イオンの配置は全く無秩序という訳ではなく、ある程度の秩序的配列を保持していることを意味するものと考えられる。Kulp・Wright・Holmes (1949) はリョウマンガン鉱に各種の炭酸塩鉱物を機械的に混合した試料について示差熱分析を行っているが、本項で述べた (Mg)-クトナホラ石の示差熱分析曲線とはいずれも相違する²³⁾。したがって、クトナホラ石の 2 段階の吸熱反応をもって直ちにクカイ石構造と断ずる根拠とはなり得ないであろう。

第8表 豊栄鉱山産クトナホラ石(試料番号5)の加熱変化

800°C		900°C		1000°C		1400°C		生成物
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	
		3.696	1			7.50	1	CH
		3.342	2			3.740	1	CH
3.030	10	3.030	10					CC
2.930	5	2.983	2					CC
				2.700	5	2.703	1	Ku
						2.676	10	CH ₂
		2.647	6	2.638	10	2.640	10	CH ₂ , C ₄ H ₅
				2.610	4	2.615	6	
2.481	1	2.483	1					CC
						2.454	½	(Mg)
2.277	1	2.284	1					CC
2.219	1	2.215	½					Ku
				2.108	1	2.111	1	CH ₂ , (Mg)
2.082	5	2.102	1					CC
		2.040	½					Ku
						2.038	1	CH
						1.925	1	C ₄ H ₅
								CC
		1.917	4			1.870	5	CH
		1.873	2					C ₄ H ₅
						1.856	5	C ₄ H ₅
						1.560	1	C ₄ H ₅
						1.588	2	C ₄ H ₅ , CH
						1.489	½	(Mg)

Ku : Kuntzeberite, CC : CaCO₃, CH : CaHnO₃, CH₂ : CaHn₂O₄, C₄H₅ : Ca₄Hn₅O₁₀

Mg : MgO

第9表 豊栄鉱山産 Mg-クトナホラ石(試料番号8)の加熱変化

800°C		900°C		1000°C		生成物
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	
3.030	10	3.028	5			CC
2.912	7					Ku
		2.772	2	2.775	1	C
		2.700	5	2.706	4	CH ₂
2.642	2	2.643	10	2.635	10	CH
		2.603	2	2.600	5	
		2.492	1			CH
		2.399	2	2.398	2	C
		2.280	1			CC
2.213	1					Ku
		2.108	2	2.098	2	Mg, CH ₂
2.035	1					Ku
		1.908	1			CC
		1.873	5			CH
		1.595	2			CH
		1.488	1			Mg

Ku : Kuntzeberite, CC : CaCO₃, C : CaO, CH : CaHnO₃, CH₂ : CaHn₂O₄

Mg : MgO

クトナホラ石(5), Mg-クトナホラ石(8)および Fe-クカイ石(10)について, 750°C~1,400°C間の加熱(空気中)による生成物のX線粉末回折資料をもとにし, その反応式を第8~10表に整理して示した。しかし, 回折像は明瞭を欠く場合が少なくなく, 生成物の同定は必ずしも充分ではない。とくに

第10表 豊栄鉱山産 Fe-クカイ石 (試料番号10) の加熱変化

750°C		900°C		1000°C		1400°C		生成物
d(Å)	1/I ₀	d(Å)	1/I ₀	d(Å)	1/I ₀	d(Å)	1/I ₀	
		3.854	1			5.217	1	CP
								CC
						3.700	1	CP
						3.050	1	CP
3.050	6	3.051	10					CC
2.908	10							De
		2.780	2	2.774	4	2.779	6	C, C ₂ F ₂
		2.698	3	2.698	5	2.691	7	CP, C ₂ F ₂
2.670	1	2.672	7	2.675	6			C ₂ F ₂
						2.605	1	
		2.610	1	2.610	1			C ₂ F ₂
2.480	1	2.486	1					CC
		2.397	4	2.402	10	2.405	10	C
2.270	1	2.274	2					CC
2.195	1							De
						2.179	1	CP
		(2.100)	(4)	2.102	3	2.106	4	Mg, C ₂ F ₂
2.098	1	(2.100)	(4)					CC,
						2.070	1	CP
2.021	1							De
		1.952	1					C ₂ F ₂
						1.954	2	CP
		1.875	1					CC
						1.864	1	CP
		1.852	1					C ₂ F ₂
						1.732	1	CP
		1.704	1			1.699	4	C
						1.608	1	CP
						1.488	2	Mg

De : Delonite, CC : CaCO₃, C : CaO, Mg : MgO, C₂F₂ : Ca₂Fe₂O₅,CP : CaFeO₄ ?

ASTM カード (3-0804) に記されている CaFeO₄ 組成の物質に良く該当する X線資料が得られてはいるもののこの物質の存在には疑問の余地がある。今後の研究課題の一つである。

10. 総括と結論

前項までに記述した内容を中心に整理し、若干の補足と議論を挟んで結論とする。

(1) 大分県豊栄鉱山1号鉱床より採集した炭酸塩鉱物類、とくにクトナホラ石について鉱物学的性質を研究した。

(2) 豊栄鉱山1号鉱床は新第三紀の花こう岩に成因的關係を有し、シルル紀の石灰岩中に胚胎する高温交代～ゼノサーマル型塊状鉱床で、すず、亜鉛、硫化鉄鉱、銅鉱、ホタル石を採掘対象としていた。

(3) 脈石の主体をなす炭酸塩鉱物は種類に富み、クトナホラ石、クカイ石、アンケル石、リョウマンガニ鉱、リョウテツ鉱、リョウウド石、ホウカイ石

等よりなっている。

(4) ホウカイ石の一部を除くと化学組成的には純粋のものは少なく、多少にかかわらず Ca, Mn, Mg, Fe の 4 元素を含有している。

(5) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ の 3 成分系において Mincheva-Stefanova が提示した不混和域のうち、少なくとも $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ 系に示されている領域は訂正の要がある。

(6) EPMA による分析では (Mg)-クトナホラ石と Fe-クカイ石との間に対蹠的な相関が認められる。すなわち、前者において Mg-Mn は顕著な負、Mg-Fe は正であるが、後者は逆に Mg-Fe は顕著な負、Mg-Mn は正の相関にある。

(7) 豊栄鉱山のクカイ石には正規のものは少なく、大部分 Fe, Mn を含有する Fe-クカイ石である。その産状をも加味すると Fe-クカイ石はクトナホラ石とはほぼ同時期あるいはやや後期の生成と考えられる。

(8) 早期生成のクトナホラ石ほど Mg を多量に含んでいる。そして晩期に至るとついに Ca-リョウマンガン鉱や Mn-ホウカイ石の生成に引き継がれる。同様の傾向は秩父鉱山でも認められている。なお、少量産するリョウテツ鉱やリョウクド石は最末期の生成物であろう。

(9) クトナホラ石やクカイ石はしばしば細かい累帯構造や一部離溶組織を示して組成変動に富む。クトナホラ石の著しい波動消光の現象は微小な成分変化に起因する。

(10) X線単結晶法によるクトナホラ石の構造解析では $R\bar{3}$ の対称を示し、クカイ石型構造をとる。

(11) クトナホラ石類の示差熱分析曲線は $710^{\circ}\sim 760^{\circ}\text{C}$ 付近の大きい鋭い吸熱ピークと 900°C 前後の、鮮鋭さと大きさともに前者に劣る吸熱ピークの 2 段にわたる熱反応によって特徴づけられる。いずれの吸熱ピークにも引き続いて FeO や MnO の酸化や CaO との反応に基く発熱を伴う。

(12) クトナホラ石中に Mg や Fe の含量が増加するとともに低温側の吸熱ピークの温度は低下する。また、両ピークの間小ピークが付随するようになる。このことは A 層と B 層の間、あるいは A 層、B 層それぞれの内部に若干の秩序配置が存することを意味するものと思われる。

(13) 化学分析, EPMA 分析, X線分析, 示差熱分析等の結果を総合的に考慮すると、豊栄鉱山産のクトナホラ石は次式で示される。

なお、イタリック文字は比較少量成分を意味する。

本研究に当り、貴重な御教示と御援助を寄せられた愛媛大学理学部地質学教室宮久三千年教授に深甚なる感謝の意を表する。また多くの室内実験に御援助を賜った山口大学工学部資源工学教室北風嵐、池田攻、溝田忠人の各氏、比較試料を多々恵与された桜井欽一博士、本質的問題を指摘教示された国立科学博物館加藤昭博士および現地においていろいろご便宜を頂いた蔵内金属鉱業豊栄鉱業所の関係各位に厚くお礼申し上げる次第である。なお、本研究は筆者のひとり、原田が昭和44年、九州大学理学部地質学教室に留学中に提供を受けた試料がその端緒となった。当時御指導を受けた同教室の広渡文利教授および本村慶信氏にもお礼申し上げる。終りに本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費によることを付記する。

(昭和51年6月25日 受理)

文 献

- 1) Alder, H. H. and Kerr, P. F.: Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates. *Am. Min.*, **48**, 124(1963).
- 2) Beck, C. W.: Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. *Am. Min.*, **35**, 985(1950)
- 3) Bradley, W. F., Burst, J. F. and Graf, D. I.: Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite. *Am. Min.*, **38**, 207(1953)
- 4) Chester, R. and Elderfield, H.: The application of infrared absorption spectroscopy to carbonate mineralogy. *Sedimentology*, **9**, 5(1967)
- 5) Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J.: *Rock Forming Minerals V Carbonates*(1965)
- 6) Elderfield, H. and Chester, R.: The effect of periodicity on the infrared absorption frequency of anhydrous normal carbonate minerals. *Am. Min.*, **56**, 1600(1971)
- 7) Frondel, C. and Bauer, L. H.: Kutnahorite, a manganese dolomite, $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$. *Am. Min.*, **40**, 748(1955)
- 8) Goldsmith, J. R.: Some aspects of the geochemistry of carbonates. *Research-*

- es in Geochemistry 336(1959)
- 9) Goldsmith, J. R. and Graf, D. L. : The system CaO-MnO-CO_2 : solid solution and decomposition relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **11**, 310(1957)
 - 10) Goldsmith, J. R. and Graf, D. L. : Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *Am. Min.*, **43**, 84(1958)
 - 11) Goldsmith, J. R. and Graf, D. L. : Subsolidus relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$. *Jour. Geol.*, **68**, 324(1960)
 - 12) Graf, D. L. : Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *Am. Min.*, **46**, 1283(1961)
 - 13) Graf, D. L., Blyth, C. R. and Stemmler, R. S. : Mixed layer effects in the rhombohedral carbonates. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **68**, 1737(1957)
 - 14) Graf, D. L. and Goldsmith, J. R. : Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. *Jour. Geol.*, **64**, 173(1956)
 - 15) 原田準平・松田俊治 : 方解石群の化学分析とその結晶化学的考察 鉱物雑, **1**, 380(1954)
 - 16) Haul, R. A. W. and Hystek, H. : Differential thermal analysis of the dolomite decomposition. *Am. Min.*, **37**, 166(1952)
 - 17) Huang, C. K. and Kerr, P. F. : Infrared study of the carbonate minerals. *Am. Min.*, **45**, 311(1960)
 - 18) 加藤 昭 : 桜井鉱物標本 (1973)
 - 19) 木下亀城 : 日本地方鉱床誌 九州地方, 234(1961)
 - 20) 木下亀城・牟田邦彦 : 埼玉県秩父鉱山産炭酸塩鉱物の進化現象 九大工学集報, **30**, 48(1957)
 - 21) Krieger, P. : Notes on an X-ray diffraction study of the series calcite-rhodochrosite. *Am. Min.*, **15**, 23(1930)
 - 22) Kulp, J. L., Kent, P. and Kerr, P. F. : Thermal study of the Ca-Mg-Fe carbonate minerals. *Am. Jour. Sci.*, **36**, 643(1951)
 - 23) Kulp, J. L., Wright, H. D. and Holms, R. J. : Thermal study of rhodochrosite. *Am. Min.*, **34**, 195(1949)
 - 24) Lippmann, F. : *Sedimentary Carbonate Minerals*. Springer-Verlag (1973)
 - 25) Mincheva-Stefanova, J. : Manganese carbonates of dolomite structure-type and the depth of formation of hydrothermal ore deposits. *Intern. Union Geol.*

Sci. A, No. 2, 198(1967)

- 26) 宮久三千年・石橋 澄・本村慶信：大分県豊栄錫鉱山のクトナホラ石，ならびに炭酸塩鉱物類を主とする鉱石帯状配列(演旨) 鉱山地質，21, 41 (1971)
- 27) 宮久三千年・原田進造・石橋 澄・渋谷五郎・本村慶信：豊栄鉱山一号錫鉱床のクトナホラ石，とくにその化学組成と鉱物共生 鉱山地質，25, 347(1975)
- 28) 宮久三千年・野田雅之：大分県豊栄鉱山のヘルツエンベルグ鉱とその鉱物共生 鉱物雑，6, 349(1964)
- 29) 宮沢俊弥：秩父鉱山大黒鉱床におけるマンガン鉄苦灰石の産状と性質について 藤本治義教授還歴記念論文集，467(1958)
- 30) 本村慶信：北海道石崎鉱山の苦灰石について 九大理研究報告 (地質)，11, 321(1973)
- 31) 本村慶信：石崎鉱山の苦灰石と菱マンガン鉱との関係 三鉱学会 (秋田) 講演要旨集C8 (1973)
- 32) 牟田邦彦：九州の金属鉱床に伴う炭酸塩鉱物 (I)，(II)．岩鉱誌，41, 16 & 80 (1957)
- 33) Palache, C., Berman, H. and Frondel, C.: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., Vol. II, 212(1951)
- 34) Rosenberg, P. E.: Synthetic solid solutions in the systems $MgCO_3$ - $FeCO_3$ and $MnCO_3$ - $FeCO_3$. Am. Min., 48, 1396(1963)
- 35) Rowland, R. A. and Beck, C. W.: Determination of small quantities of dolomite by differential thermal analysis. Am. Min., 37, 76(1952)
- 36) 渋谷五郎：山口県宇部市海岸産リョウクド石およびその他の炭酸塩鉱物類の鉱物学的研究 鉱物雑，11, 160(1973)
- 37) Tsusue, A.: Magnesian kutnahorite from Ryujima mine, Japan. Am. Min., 52, 1751(1967)
- 38) 津末昭生：炭酸塩鉱物の相関係について 鉱床学ノート，8, 1(1970)
- 39) 津末昭生：長野県竜島鉱山の熱水性 "Ca-rich" dolomite について 鉱山地質，20, 56(1970)
- 40) Tsusue, A.: The coprecipitation of calcium with rhodochrosite at elevated temperatures. Volcanism and Ore Genesis, 309(1970)
- 41) Tsusue, A.: Mineralization in the Ryujima mine, Nagano Prefecture. Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue, 2, 127(1971)

- 42) Wayland, R. G.: Composition, specific gravity and refractive indices of rhodochrosite; rhodochrosite from Butte, Montana. *Am. Min.*, **27**, 614(1942)
- 43) Winchell, A. N. and Winchell, H.: *Elements of Optical Mineralogy*, II, 108 (1951)
- 44) 吉村豊文: 日本のマンガン鉱床補遺 前編 (1967)