

熊本県折立鉱山産ウエリン石

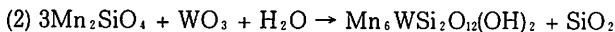
皆川鉄雄

Welinite from the Oritate mine in Kumamoto Prefecture, Japan

Tetsuo Minakawa

Abstract

Welinite has found, as the fourth occurrences in Japan, from the Oritake bedded manganese ore deposit in Kumamoto Prefecture, which is embedded in the low grade metamorphic chert in the Southern Chichibu belt. Welinite occurs in rhodochrosite-manganose clinocllore veins cutting Chocorate ore composed of hausmannite, tephroite and rhodochrosite, and as fine grain up to 10 μ m in diameter. It is yellowish brown to brown in color under the microscope. Chemical analysis by EDS gave SiO₂ 13.48-16.02, FeO 1.11- 2.90, MnO 56.74-58.18, MgO 0.63-1.10, WO₃ 16.66-22.32, Na₂O 0.16-0.53wt%. There is slightly possibility of the substitution of W for Si. Welinite seems to have occurs as alteration products of tephroite and was formed by an interaction between tephroite and WO₃ bearing hydrothermal solution as follows: equations (1) and (2).



はじめに

ウエリン石は Moore (1967) によって Sweden の Långban のマンガン鉱床から初めて報告されたタングステンを含むマンガン珪酸塩鉱物である。産出の非常に稀な鉱物であり、これまで原産地以外では、広渡・福岡 (1977), (1988) により、本邦の接触変成マンガン鉱床から報告されているのみである。ウエリン石が見出された田口鉱山、福巻鉱山、五百井鉱山は、いずれも花崗岩により熱変成を被っている鉱床である。ウエリン石の化学組成について Moore (1967) は最初 $(\text{Mn}, \text{Mg})_2^{2+}(\text{Mn}, \text{Fe})_3^{3+}(\text{Si}, \text{W},$

Sb) O_{7-x}(OH)_x を与えたが翌1968年、 $(\text{Mn}^{2+}, \text{W})_{\cdot 1}(\text{Mn}^{2+}, \text{W}, \text{Mg})_{\cdot 3} \text{Si}(\text{O}, \text{OH})_7$ とした。広渡・福岡 (1986) はアレガニー石のW置換を考へて $\text{Mn}_6(\text{Si}, \text{W})_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ を提唱した。しかしながら Pertlik (1986) の結晶構造解析の結果 Si と W の置換は考へがたく、Dunn et al., (1986) は franciscanite と等構造であり、 $\text{Mn}_6(\text{W}, \square)\text{Si}_2(\text{O}, \text{OH})_{11}$ という理想式を与えている。その後、広渡・福岡 (1988) は本邦産のウエリン石の再検討を行い、最も妥当な一般式として $\text{Mn}_6\text{WSi}_2(\text{O}, \text{OH})_{11}$ の化学式を与えている。今回、九州秩父帯南帯に位置する低変成層状マンガン鉱床である折立鉱山 (Fig.1) から、低変成鉱床からは初めてのウエリン石を見いだした。また EPMA 分析の結果、組成不均一性を示しており、

* 愛媛大学理学部生物地球科学教室

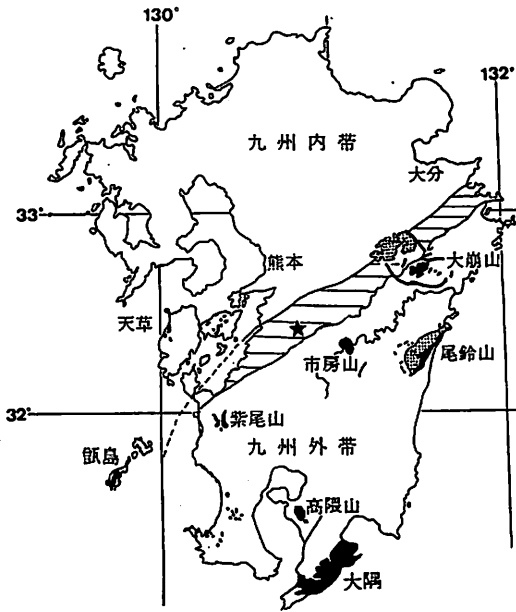


Fig.1 Map showing location of the Oritate mine and distribution of granite bodies in outer zone (after Karakida et al.,1992)
 ★: Oritate mine, black areas: granite body, parallel line area : Southern Chichibu belt.

特に Si と W において負の相関が認められた。本報告ではウエリン石の産状, 化学的特徴について報告する。

折立鉱山概略

折立鉱山は熊本県人吉市五木村折立に位置しており (Fig.2), 鉱床は秩父累帯北帯層状チャート中に胚胎している。吉村 (1967) では4 鉱体示されているが, ウエリン石を含む鉱石は直接露頭から採集されたものでなく, B 鉱床付近のズリ場で採集された。主要鉱石はカリオピライト, 菱マンガン鉱, ハウスマン鉱であり, 少量のブラウン鉱を伴っている。上部鉱床は高品位のチョコレート鉱質鉱石からなり, 下部は白色炭マン鉱石からなる (吉村,1967)。人吉地区に分布する池鶴, 長者, 九連子などのマンガン鉱床と同様のタイプであり, ブラウン鉱-カリオピライトからなる鉱石が初生鉱物組合せと考えら

れる。その後加水, および炭酸塩化による変質作用を被って, チョコレート鉱質鉱石が形成されたと考えられる

折立鉱山産ウエリン石の産状

ウエリン石はブラウン鉱質鉱石由来のハウスマン鉱, テフロ石, 菱マンガン鉱, 含マンガンクリノクロア

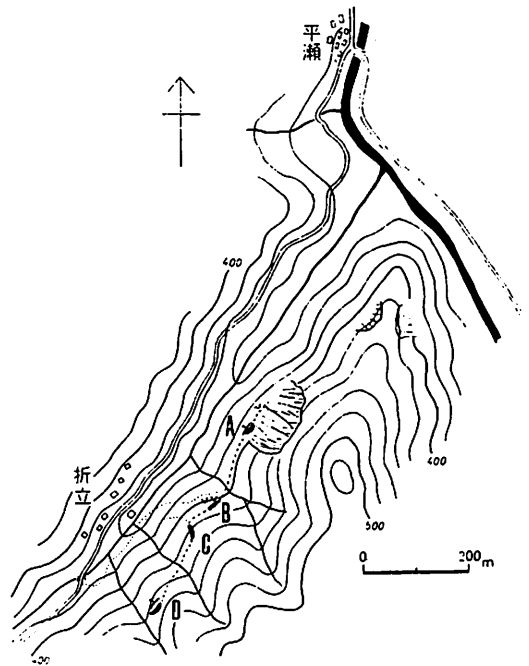


Fig. 2 Distribution of manganese ore bodies in the Oritate mine (after Yoshimura,1967)
 A,B,C,D: Ore bodies.

を主とするチョコレート鉱質鉱石から見出された。チョコレート鉱質鉱石はハウスマン鉱, 菱マンガン鉱を主とする濃褐色部分とテフロ石を主とする灰緑色部から構成されている。後者は多数の菱マンガン鉱+含マンガンクリノクロアの細脈で貫かれており, ウエリン石はこの網状脈に沿って生成している。破面ではウエリン石を肉眼的に認め難いが, 研磨面を実体顕微鏡で観察することで褐色~赤褐色粒として識別できる。自形結晶は認められず全て他形の粒子

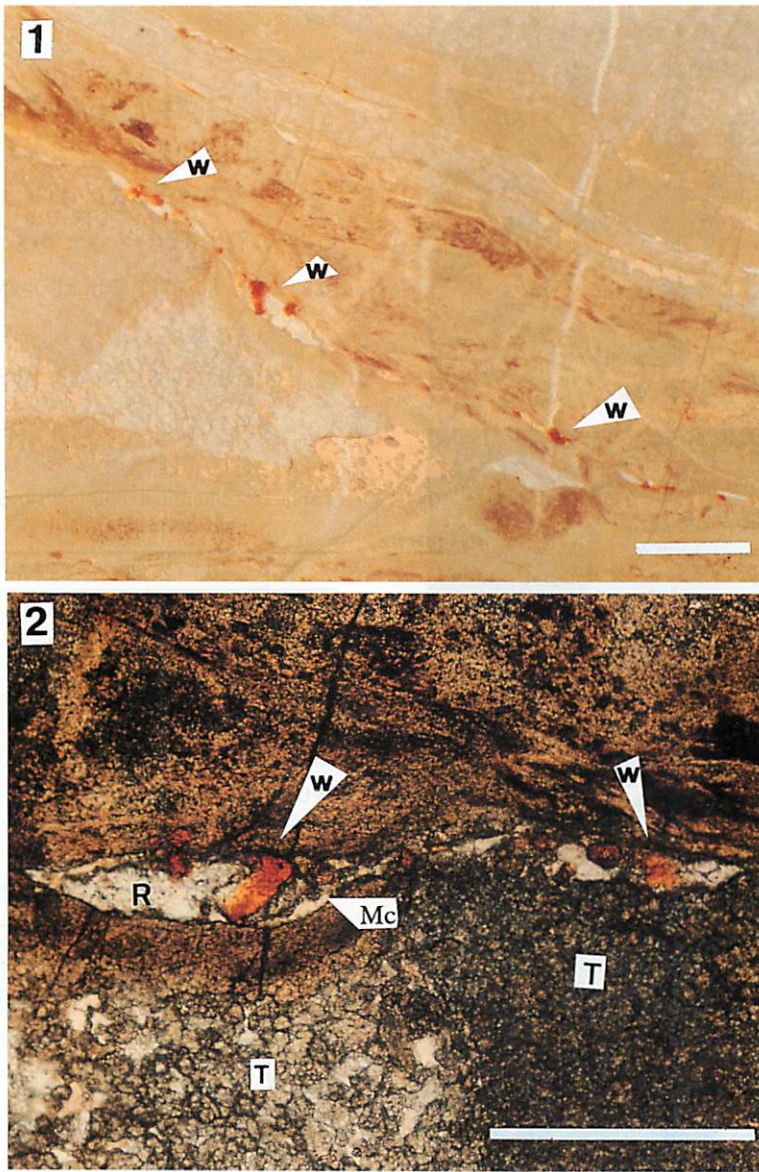


Fig. 3 Photomicrographs(1) and photomicrograph(2) showing occurrences of welinite from the Oritate mine. 1, scale = 1mm, 2, open nikol, scale=1mm, W:welinite, Mc:manganian clinocllore, T: tephroite R: rhodochrosite

として産する (Fig.3-1)。偏光顕微鏡下では $50\mu\text{m}$ 以下の粒状であり、褐色～赤褐色の多色性を示す (Fig.3-2)。現在までに報告されている本邦産のウエリン石は全てテフロ石と密接な共生関係にあり (広渡・福岡,1988), 田口鉱山ではテフロ石と granoblastic texture をなし共生しており、また福巻鉱山、五百井鉱山ではテフロ石を交代し生成して

いる。折立鉱山産は後者と同様の産状をなしているが、菱マンガン鉱+含マンガンクリノクロア脈中に取り込まれたテフロ石のみを交代している。このような産状は福巻鉱山、五百井鉱山産のものと同様である。より詳細な産状を明らかにするために、EPMA (EDS) によるウエリン石の観察を行った。BEI 像を Fig. 4 に示している。Fig 4 -A,C は菱マ

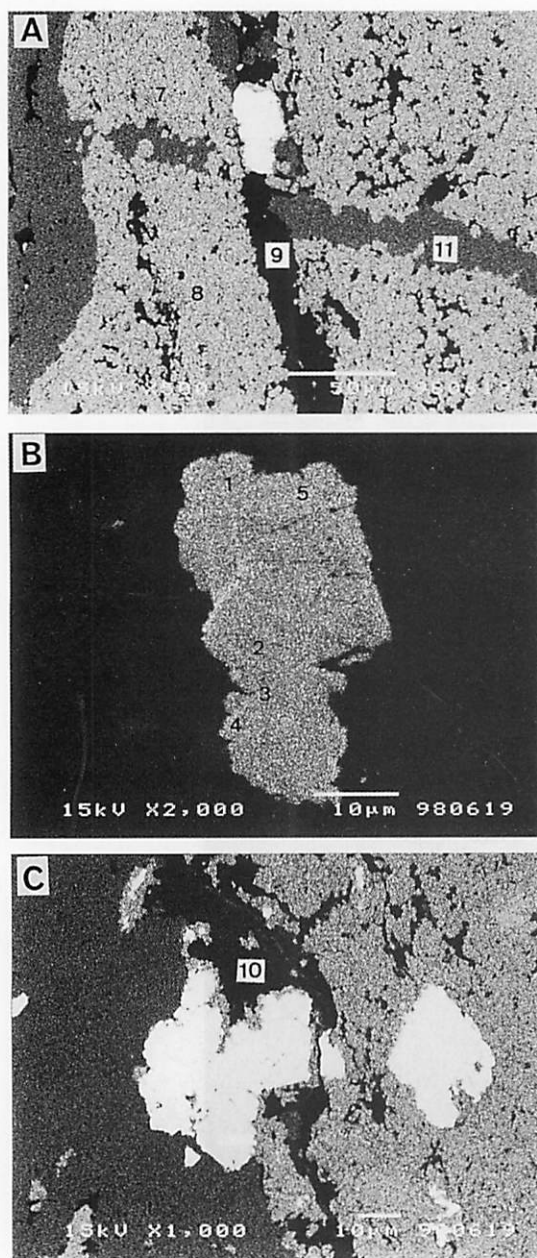


Fig. 4 Back-scattered electron images of welinite from Oritate mine.
 A: welinite in rhodochrosite-clinocllore veins,
 B: zoned welinite showing the substitution of Si + Fe and W + Mg, C: welinite coexisting with tephroite, Chemical composition of number's points are shown in Table 1 and Table 2

ンガン鉍-含マンガンクリノクロア中に島状に取り込まれたテフロ石を交代しているウェリン石を示し

ている。

ウェリン石の化学的特徴

ウェリン石の化学式に対し、これまでに次 (1-5) のような化学式が与えられている。

- (1) Moor (1967) : $(\text{Mn}, \text{Mg})_{\frac{1}{2}}(\text{Mn}, \text{Fe}^{3+}) (\text{Si}, \text{W}, \text{Sb}) \text{O}_{7-x} (\text{OH})_x$
- (2) Moor (1968) : $(\text{Mn}^{2+}, \text{W})_{<1} (\text{Mn}^{2+}, \text{W}, \text{Mg})_{<3} \text{Si}(\text{O}, \text{OH})_7$

Table 1 Chemical compositions of welinite from Oritate mine.

	1	2	3	4	5
SiO ₂	14.43	16.02	15.90	13.85	13.48
FeO	1.11	2.90	2.54	2.07	1.83
MnO	58.18	57.69	57.57	57.01	56.74
MgO	0.82	0.63	0.86	1.10	0.94
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
WO ₃	22.32	17.61	16.66	20.92	21.83
Na ₂ O	0.41	0.16	0.53	0.44	0.35
(H ₂ O)	3.35	4.09	5.94	4.61	4.83
Total	96.65	95.01	94.06	95.39	95.17
Cation numbers on the basis of (O,OH)=14					
Si	1.776	1.902	1.845	1.678	1.627
Fe	0.111	0.285	0.244	0.212	0.181
Mn	6.068	5.793	5.653	5.865	5.809
Mg	0.155	0.114	0.153	0.204	0.174
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
W	0.895	0.684	0.634	0.832	0.864
Na	0.102	0.042	0.125	0.102	0.087
(H)	2.752	3.896	4.594	3.735	3.892
Cation numbers on the basis of total cations = 9					
Si	1.756	1.941	1.919	1.698	1.675
Fe	0.110	0.291	0.254	0.215	0.186
Mn	5.995	5.911	5.879	5.936	5.980
Mg	0.153	0.116	0.159	0.206	0.179
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
W	0.885	0.698	0.659	0.842	0.889
Na	0.101	0.043	0.130	0.103	0.090
(H)	2.719	3.973	4.777	3.780	4.007

(H₂O) by difference

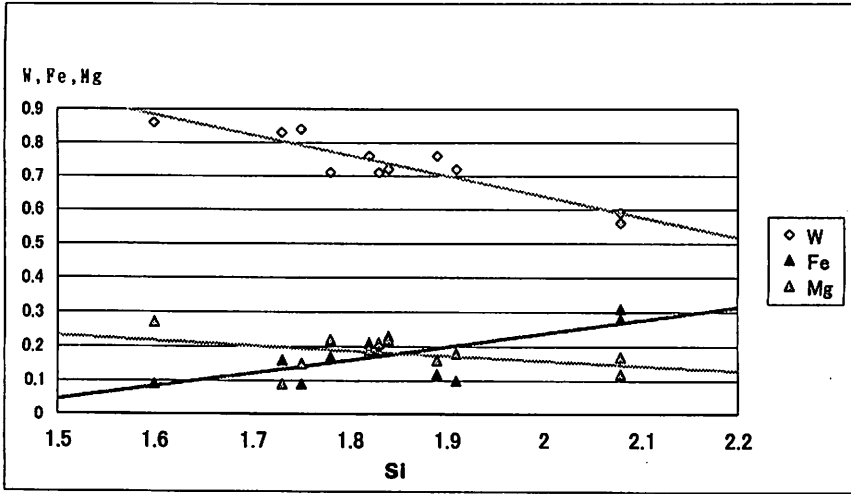


Fig. 5 Relation between Si number vs. W, Fe and Mg numbers in ralstonite from Oritate mine.

- (3) 広渡・福岡 (1986): $Mn_6(Si,W)_3O_{12}(OH)_2$
- (4) Dunn et al., (1986) : $Mn_6(W,Mg)_2Si_2(O,OH)_{14}$
- (5) 広渡・福岡 (1988) : $Mn_6WSi_2(O,OH)_{14}$

Dana's New Mineralogy Eighth Edition (1997) や Glossary of Mineral species (1999) では Dunn et., al (1986) の化学式を採用しているが特定できていない。今回の化学分析は EDS (JEOL 5400, ZAF による補正計算) で行った。

EPMA 組成像観察において Fig. 4-B に示しているようにやや不均質性が観察された。これに注目し明色部と暗色部について分析を行った。明色部 (①④⑤) は W に富み, Si が少なく, Mn はほぼ一定であり, わずかながら Mg に富む傾向が認められる。暗色部 (②③) は Si が多く, W が少なく, Fe にわずかに富む傾向が認められる。これらの分析値を Table 1 に示している。陽イオン数は下記に述べた理由により (O,OH)=14 と総陽イオン数を 9 とし計算した。これまでの報告例ではウエリン石の総陽イオン数を 9 あるいは 10 としている。しかしながら 10 としている Dunn et al., (1986) では, W+Mg が 2 を満たすことはなく vacancy を考えているが, その値は 0.66 と大きいので, 現状では総陽イオン数

9 を採用した。酸素数は (O,OH)=14 あるいは O=13 としている。今回は試料少量のため含水量の測定は行っておらず, Table 1 に示している値は 100% からの差であるが, 陽イオン数は (O,OH)=14 を採用して陽イオン数の補正計算を行った。総陽イオン数=9 で計算した方がより整数値に近い結果を得た。Mn はほぼ一定で, 5 点の平均値は 5.940, Si は 2 に近い値 1.941 から 1.675 とかなりのばらつきが認められる。W も Si と同じく巾があり, 0.889~0.659 であり常に 1 を割っている。Fe は 0.110~0.291, Mg は 0.206~0.116 の間である。このように Mn 以外は値に広がりがあるが, 総陽イオン数 9 に対して得られた Mn 対 (W,Si,Fe,Mg,Na) の比は常にほぼ 6:3 であり, (W,Si,Fe,Mg,Na) の間で置換関係が成り立っていると考えられる。

直接測定出来なかった H₂O 影響を除くために O=13 とした時の値で表した Si,W,Mg,Fe の相関図を Fig. 5 に示している。この図から明らかに Si,Fe と W,Mg の間に逆相関が存在し, 特に Si と W との間に大きな相違が認められる。Si と W の置換は考え難いとされているが, 相関図からは Si と W が一部置換関係にあると考えるのが妥当である。これらの事実を考慮にいれた実験式 (H を除く総陽イオ

Table 2 Chemical compositions of associated minerals with welinite.

	7	8	9	10	11
SiO ₂	29.20	28.34	29.85	30.80	0.00
Al ₂ O ₃	0.61	0.00	16.96	16.63	0.00
FeO	2.03	2.12	1.94	1.13	0.05
MnO	64.85	67.30	12.25	11.29	56.41
MgO	1.48	0.62	25.01	26.37	0.46
CaO	0.00	0.00	0.06	0.00	0.04
Na ₂ O	0.00	0.30	0.00	0.02	0.00
H ₂ O	—	—	13.93	13.76	—
Total	98.17	98.38	86.07	86.24	56.96

7,8:Tephroite, 9,10: Manganooan clinocllore, 11:Rhodochrosite

ン数=9, Si+W=2として)を下記に示している。

- ① Mn_{5.00} (W_{0.65} Fe_{0.11} Mg_{0.15} Na_{0.10})_{Σ1.01} (Si_{1.75} W_{0.24})_{Σ2.00} O_{11.00} (OH)_{3.00}
- ② Mn_{5.91} (W_{0.64} Fe_{0.29} Mg_{0.12} Na_{0.04})_{Σ1.09} (Si_{1.94} W_{0.06})_{Σ2.00} O_{10.64} (OH)_{3.36}
- ③ Mn_{5.88} (W_{0.58} Fe_{0.25} Mg_{0.16} Na_{0.13})_{Σ1.12} (Si_{1.92} W_{0.08})_{Σ2.00} O_{10.34} (OH)_{3.66}
- ④ Mn_{5.94} (W_{0.54} Fe_{0.22} Mg_{0.21} Na_{0.10})_{Σ1.07} (Si_{1.70} W_{0.30})_{Σ2.00} O_{10.68} (OH)_{3.32}
- ⑤ Mn_{5.98} (W_{0.57} Fe_{0.19} Mg_{0.18} Na_{0.09})_{Σ1.03} (Si_{1.68} W_{0.32})_{Σ2.00} O_{10.82} (OH)_{3.18}

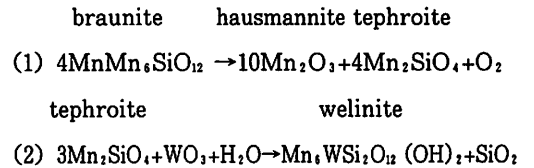
共生鉱物についても詳細な化学的検討を行った。EPMA 分析値を Table 2 に示している。テフロ石は Mn 端成分に近い組成を示している。クリノクロアはベンナンタイトとほぼ中間の組成を持っている。菱マンガン鉱は端成分組成である。

考 察

今回報告した折立鉱山産ウエリン石は Sweden の Långban, 田口, 福巻, 五百井鉱山に次いで発見されたものであり, これまで知られている産状と同様にテフロ石を交代して生成している。ウエリン石化したテフロ石はすべて菱マンガン鉱, 含マンガンク

リノクロア脈中に取り込まれており, 産状から判断して, ウエリン石の生成は鉱床形成過程末期の熱水変質作用に関係していると推定される。これまでウエリン石の報告がなされている本邦産の鉱床は全て領家帯あるいは同様の変成帯に位置しており, 全てホルンフェルス化した熱変成鉱床であるが, 折立鉱山は秩父帯南帯のブドウ石-バンベリー石相程度の低変成鉱床である点がこれまでと異なっている。これはウエリン石の生成が高度接触変成作用には関係しておらず低温の熱水変質作用によることを示唆している。

折立鉱山産ウエリン石は産状から判断して, ブラウン鉱のチョコレート鉱化 (1) によって生成したテフロ石が, W を含む熱水によって交代されて生成したと推定される (2)。



折立鉱山秩父帯南帯中の鉱床であるが, 花崗岩に関係する鉱床区分では外帯のチタン鉄鉱系花崗岩の分布地域であることから, おおよそタングステン鉱床区に属する (石原,1973)。鉱床付近には花崗岩体が認められないが, 最も近い花崗岩体として市房山花崗閃緑岩体がある (Fig. 1 唐木田他編, 1992を参考)。その周辺部には多くのアンチモン鉱床 (例えば小川, 天包, 広瀬など) が分布しているが, タングステン鉱床は見出されていない。しかしながらこの岩体による極く小規模なタングステン鉱化作用により, 折立マンガン鉱床のウエリン石が生成したものと考えられる。まとめとして Fig. 6 にウエリン石を含むチョコレート鉱の主要構成鉱物の生成順序を示している。

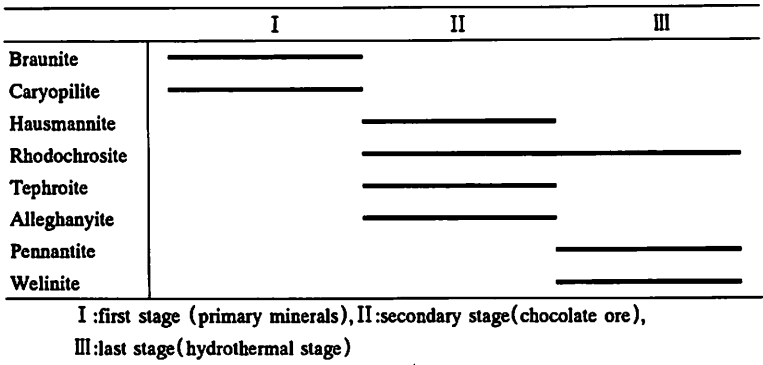


Fig. 6 Generalized paragenetic sequence for Chocolate-ore formation.

おわりに

た。これらの方々から心から感謝いたします。

ウエリン石は今のところ報告例が少なく希産鉱物として知られている。鏡下では黄褐色鉱物として認められ、ハウスマン鉱やパイロクロアなどと共存していると非常に区別し難い。このような点を考慮し詳細な検討を行うことによって、広渡・福岡(1988)が述べてるように、今後かなりの産地が発見されるものと思われる。ウエリン石の生成はタングステン鉱床区に属するチタン鉄鉱型花崗岩による接触変成作用を受けた鉱床から見出される可能性が高い。しかしながらウエリン石は熱水期の生成であり、花崗岩による強い接触変成作用を受けていない鉱床においても、テフロ石が生成している鉱床がタングステン鉱床区に属し、花崗岩による熱水作用のおよぶ範囲であれば、その全ての鉱床に可能性があると予想される。なお今回報告したウエリン石は化学組成、光学的性質、産状から同定したものである。X線分析による検討は出来なかったが、この点については今後の課題である。

謝 辞

本研究を行うに当たり、北山就乙氏には試料収集及び共生鉱物の検討においてお世話になった。愛媛大学理学部桃井斉名教授には調査に同行して頂い

文 献

Dunn, P.T., Peacor, D. R., Erd, R. C., and Ramik, R. A. (1986), Franciscanite and orebroite, two new minerals from California and Sweden, related to redefined welinite. *Am. Mineral.*, 71, 1522-1526.

広渡文利・福岡正人 (1988), 層状マンガングル鉱床に伴う Welinite について, *鉱山地質*, 38, 449~456.

広渡文利・福岡正人 (1986), Welinite の化学組成. *鉱石鉱物総研, 第二回シンポジウム要旨集*, 5-8.

広渡文利・福岡正人 (1977), 2, 3 のマンガングル鉱床産 welinite 様鉱物について, *昭和52年秋期連合学術講演要旨集*, 104.

石原舜三 (1973), 花崗岩岩石区と鉱床生成区, *鉱山地質*, 23, 13-32.

唐木田芳文・早坂祥三・長谷義隆編 (1992), *日本の地質 9 九州地方*, 共立出版株式会社.

北山就乙 (1992), 熊本県五木村周辺のマンガングル山産球顆状菱マンガングル (MnCO₃) の鉱物学的研究 (卒論).

Moore, P. B. (1967), Welinite, a new mineral from Langban. *Ark. Min. Geol.*, 4, 407~411.

Moore, P. B. (1968), The crystal structure of

welinite $(\text{Mn}^{4+}, \text{W}) < 1$ $(\text{Mn}^{2+}, \text{W}, \text{Mg}) < 3\text{Si}$
 $(\text{O}, \text{OH}) 7$, Ark. Min. Geol., 4, 459~466.

吉村豊文 (1967), 日本のマンガン鉱床補遺前編, 九
大理研報, 9, 特別号 I, 1~485.