

新潟県柿崎町黒岩産メラナイト

坂野靖行* 小菅康寛** 伊藤 剛***

Yasuyuki BANNO, Yasuhiro KOSUGE and Tsuyoshi ITO (1997) Melanite from Kuroiwa, Kakizaki-cho, Niigata Prefecture, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 48 (11), p. 591-594, 3 figs., 3 tables.

Abstract: Melanite (up to 3.8 wt. % TiO_2) is found in druses in pyroxene andesite from Kuroiwa, Kakizaki-cho, Niigata Prefecture, Japan. The associated minerals are diopside, wollastonite, grandite ($\text{TiO}_2 < 1.0$ wt. %), scolecite, thomsonite, datolite and galena. Melanite is euhedral in form (up to 1.5 mm), and is overgrown by andradite ($\text{TiO}_2 < 0.7$ wt. %). The deficiency of Si (2.78–2.91 per formula unit for O=12) suggests $\text{Ti}^{4+}(\text{VI}) + (\text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{IV}) \rightleftharpoons (\text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{VI}) + \text{Si}(\text{IV})$ substitution. The unit cell parameter is $a = 12.018(9) \text{ \AA}$.

要 旨

新潟県柿崎町黒岩に分布する輝石安山岩中の晶洞より TiO_2 を最大3.8 wt.%含むメラナイトが見出された。共存鉱物は透輝石, 珪灰石, グランダイト ($\text{TiO}_2 < 1.0$ wt.%), スコレス沸石, トムソン沸石, ダトー石および方鉛鉱である。メラナイトは最大径1.5 mmの自形結晶を示し, その周囲にアンドラダイトが生成する。メラナイトのSiは2.78-2.91 (O=12)とIV配位位置を全部占めるには低い値を示すことから, $\text{Ti}^{4+}(\text{VI}) + (\text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{IV}) \rightleftharpoons (\text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{VI}) + \text{Si}(\text{IV})$ という置換が起こっていると考えられる。メラナイトの格子定数は $a = 12.018(9) \text{ \AA}$ である。

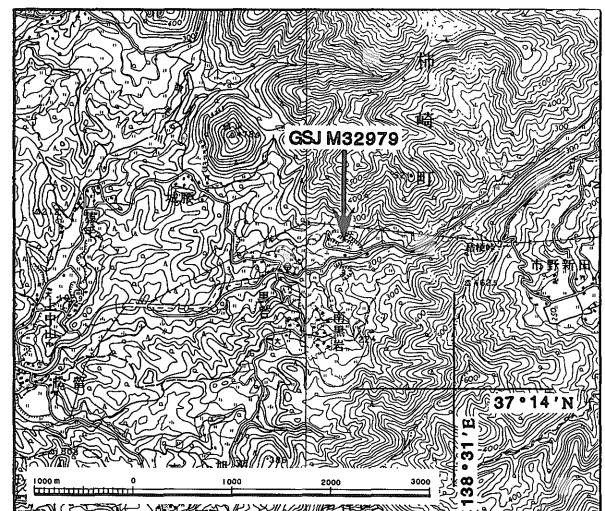
1. はじめに

新潟県柿崎町黒岩付近に分布する輝石安山岩中には晶洞鉱物として沸石類およびスカレン鉱物(輝石, 角閃石, ざくろ石, 珪灰石)が産することで有名で, 沸石類については, Mizota *et al.* (1974), 竹下ほか (1975), 溝田ほか (1976), 竹下ほか (1976) の研究が, またスカレン鉱物に関しては竹下ほか (1976) の研究がある。今回同産地より従来報告のなかった肉眼的に黒色を示すざくろ石(試料登録番号GSJ M32979)が見出され, このざくろ石が最大3.8 wt.%の TiO_2 を含むメラナイトであることが分かったので, その産状, 化学組成およびX線粉末回折値を報告する。なおメラナイトはチタンを含むアンドラダイトのことであり正式な種名ではない。含チタ

ンアンドラダイトは原子比を酸素原子O=24で計算した場合, $\text{Ti} < 1.0$ の時メラナイトと呼ばれ, $\text{Ti} > 1.0$ の時をショーロマイトと呼ばれる(Howie and Woolley, 1968)。

2. 産 状

試料は柿崎町黒岩にある福田石材の採石場より採集された(第1図)。この採石場では中-上部中新統で寺泊層おがやに対比される小萱層を貫く輝石安山岩が採掘されている



第1図 メラナイトの産出地点。(国土地理院2万5千分の1地形図「岡野町」および「柿崎」を使用。)

Fig. 1 Map showing a locality of melanite. (using the topographical maps "Okanomachi" and "Kakizaki", scale 1 : 25,000, by the Geographical Survey Institute of Japan.)

*地質標本館 (Geological Museum, GSJ)

**㈱ NJK (NJK Co. Ltd.; 4-8-2 Nakameguro, Meguro, Tokyo, 153 Japan)

***2-13-19-201 Hazawa, Nerima, Tokyo, 176 Japan

Keywords: Melanite, Titanium, Kuroiwa, Niigata Prefecture, Japan

(小林ほか, 1989)。この岩体は黒岩貫入岩(溝田ほか, 1976)または長者ノ手箱貫入岩(小林ほか, 1989)と呼ばれている。メラナイトは輝石安山岩中の長径70 cm程度の晶洞より産した。晶洞を構成する鉱物はざくろ石, 透輝石, 珪灰石, スコレス沸石, トムソン沸石, ダトー石, 方鉛鉱である。なお沸石類およびダトー石はX線回折計で確認を行った。

ざくろ石には自形を示すメラナイトと他形を示すグラウンダイトとがある。メラナイトは鏡下では褐色を示し, 最大径約1.5 mmである。メラナイトの周囲にほぼ無色のアンドラダイト(幅0.1 mm以下)が生成するという累帯構造が観察される(第2図)。メラナイトは光学的に等方性を示すが, リムのアンドラダイトは光学的に異方である。メラナイトはしばしば, 透輝石や珪灰石をインクルージョンとして含んでいる(第2図)。他形を示すグラウンダイトは, 透輝石や珪灰石をとりまくように産し, その幅は最大0.1 mm程度である。透輝石は0.3 mm以下の自形結晶を示し, 鏡下では汚れたように見える。珪灰石は0.5 mm以下の柱状結晶である。スコレス沸石は長さ2 mm以下の針状結晶として, トムソン沸石は径15 mm以下の球状集合体として産する。ダトー石は1 mm以下の自形結晶として産する。方鉛鉱は0.1 mm程度の結晶でごく少量産した。

日本でのメラナイトおよびショーロマイトは(1)スカンおよび接触変成岩(草地ほか, 1972, 1975; 佐脇, 1988)と, (2)蛇紋岩化した超苦鉄質岩類およびそれに伴われるはんれい岩類(Onuki *et al.*, 1981, 1982)から報告されている。世界的に見ると, アルカリ火成岩やカーボナタイト中にしばしば産する(Howie and Woolley, 1968)。黒岩産の晶洞鉱物である輝石, 角閃石, ざくろ石, 珪灰

石は安山岩貫入時の石灰岩質岩の混入によるゼノリスのスカン化により生成されたと考えられている(Mizota *et al.*, 1974; 溝田ほか, 1976)。よって黒岩産メラナイトの産状は上記の(1)に属する。

3. 化学組成

ざくろ石, 珪灰石, 透輝石の化学組成を, 名古屋大学のJEOL JXA-733型EPMAおよび地質調査所のJEOL JXA-8800R型EPMAによって分析した。加速電圧は15 kV, 試料電流は $1.2-1.3 \times 10^{-8}$ A, ビーム径は2 μ m程度である。ざくろ石の分析値を第1表に, 珪灰石および透輝石の分析値を第2表に示す。ざくろ石のFe³⁺量は, 陽イオンの合計が8, 酸素原子数が12となるように見積もった。透輝石については全鉄を2価と仮定し, その命名はMorimoto (1988)の分類に従った。

3.1 メラナイト

メラナイトのTiO₂含有量は1.3-3.8 wt.%の幅を持っている。メラナイトの周囲に生成するアンドラダイトのTiO₂量は一般に0.3 wt.%以下であるが, メラナイト近傍のものはTiO₂を0.6-0.7 wt.%含む。メラナイトは鏡下において色の濃淡によって示される累帯構造が認められ, Howie and Woolley (1968)で指摘されているように色の濃さとTiO₂含有量には相関性が認められる(第2図)。第3図にメラナイトの反射電子線像を示す。

第1表 ざくろ石の化学組成。

Table 1 Chemical compositions of garnet.

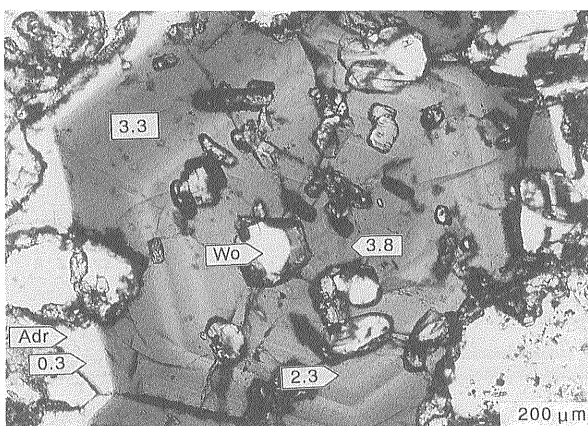
	Mel	Mel	Mel	Mel	Adr	Grad	Grad
SiO ₂	34.6	35.0	35.5	35.4	36.6	37.2	39.0
TiO ₂	3.81	3.39	3.28	3.05	0.21	0.10	0.15
Al ₂ O ₃	6.55	4.02	5.22	4.84	4.31	7.18	14.3
Cr ₂ O ₃	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO*	20.0	22.4	20.8	21.4	23.0	19.2	9.68
MnO	0.37	0.26	0.30	0.40	0.02	0.09	0.23
MgO	0.45	0.42	0.40	0.44	0.05	0.05	0.06
CaO	33.6	32.6	32.9	33.5	33.5	34.0	35.6
Na ₂ O	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Total	99.4	98.1	98.4	99.0	97.7	97.8	99.1
Fe ₂ O ₃	21.7	22.5	20.6	22.7	24.53	20.4	9.98
FeO	0.44	2.12	2.23	0.93	0.93	0.83	0.70
Total	101.6	100.4	100.4	101.3	100.2	99.9	100.1
Si	2.797	2.892	2.909	2.884	3.017	3.025	3.043
Ti	0.232	0.211	0.202	0.187	0.013	0.006	0.009
Al	0.624	0.391	0.504	0.465	0.419	0.688	1.315
Cr	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ³⁺	1.322	1.401	1.273	1.394	1.522	1.249	0.586
Fe ²⁺	0.029	0.147	0.153	0.064	0.064	0.057	0.045
Mn	0.025	0.018	0.021	0.028	0.001	0.006	0.015
Mg	0.054	0.052	0.049	0.053	0.006	0.006	0.007
Ca	2.910	2.886	2.889	2.924	2.959	2.962	2.976
Na	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
K	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001

* Total iron as FeO.

Fe³⁺/Fe²⁺ ratios are calculated with adjustment total cations to 8 for O=12.

Mel, melanite; Adr, andradite surrounding melanite;

Grad, grandite surrounding wollastonite or diopside.



第2図 累帯構造を示すメラナイトの顕微鏡写真。

数字はTiO₂量(wt.%)を示す。Wo, 珪灰石; Adr, アンドラダイト。

Fig. 2 Photomicrograph of melanite showing zonal structure.

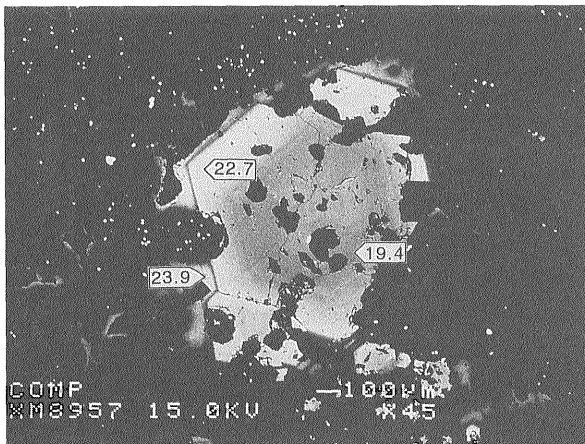
Numbers indicate TiO₂ content (wt.%). Wo, wollastonite; Adr, andradite.

第2表 珪灰石および透輝石の化学組成。
Table 2 Chemical compositions of wollastonite and diopside.

	Wo	Di	Di
SiO ₂	51.8	53.2	51.3
TiO ₂	0.02	0.17	0.21
Al ₂ O ₃	0.08	1.23	2.14
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.05
FeO*	0.28	3.37	9.65
MnO	0.15	0.27	0.52
MgO	0.28	15.9	12.4
CaO	47.7	25.4	24.5
Na ₂ O	0.04	0.02	0.17
K ₂ O	0.01	0.03	0.01
Total	100.4	99.6	101.0

	O=3	O=6	O=6
Si	0.998	1.960	1.922
Ti	0.000	0.005	0.006
Al	0.002	0.053	0.094
Cr	0.000	0.000	0.001
Fe ²⁺	0.005	0.104	0.302
Mn	0.002	0.008	0.016
Mg	0.008	0.873	0.692
Ca	0.985	1.003	0.983
Na	0.001	0.001	0.012
K	0.000	0.001	0.000

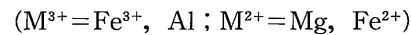
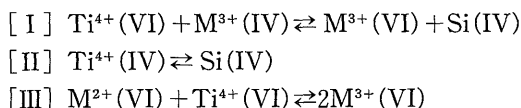
* Total iron as FeO.
Wo, wollastonite; Di, diopside.



第3図 メラナイトの反射電子線像。
数字は全 FeO 量 (wt.%) を示す。
Fig. 3 Back-scattered electron image of melanite.
Numbers indicate total FeO content (wt.%).

メラナイトは鉄に関して累帯構造が認められ、中心部では鉄に乏しく、周縁部では鉄に富む。メラナイトの周囲に生成するアンドラダイトのグロシュラー成分は16-39%である。

メラナイトおよびショーロマイト中の置換関係は Huggins *et al.* (1977b), Onuki *et al.* (1982), Gongbao and Baolei (1986) などによって提案されている。代表的なものを以下に示す。



[IV] の Ti^{3+} の存在はメスバウワー分光法によって間接的に確認されており、 $Ti^{3+}/\Sigma Ti$ 値は0.00-0.42である (Huggins *et al.*, 1977b; Schwartz *et al.*, 1980; Onuki *et al.*, 1982; Gongbao and Baolei, 1986; Kühberger *et al.*, 1989)。最近 X 線電子分光法によって直接的に Ti^{3+} が確認され、 $Ti^{3+}/\Sigma Ti$ 値は0.45-0.50である (Malitesta *et al.*, 1995)。本研究においては、Ti の価数を決定する手段が無いために、Ti をすべて4価と仮定した。黒岩産メラナイトの Si は2.78-2.91と IV 配位位置を全部占めるには低い値を示す。したがって、[I] や [II] の形式の置換が起こっていると推定される。メラナイト中の Ti, Al, Fe^{3+} 原子の IV 配位位置への入りやすさは $Al > Fe^{3+} > Ti^{4+}$ (Huggins *et al.*, 1977a) または $Fe^{3+} > (Al, Ti^{4+})$ (Schwartz *et al.*, 1980) とされている。したがって [II] より [I] の形式の置換が卓越していると推定される。

3.2 共存鉱物

グランダイトはアンドラダイト成分18%から68%まで変動する。透輝石や珪灰石の近傍ではアンドラダイト成分に乏しくなる。 TiO_2 含有量は1.0 wt.%以下である。透輝石は、フェロシライト成分を6-18%含む。 Al_2O_3 含有量は1.2-2.3 wt.%の幅を持っている。 TiO_2 含有量は0.2 wt.%以下である。珪灰石は若干の FeO (<0.7 wt.%) と MgO (<0.3 wt.%) を含む。

4. X 線粉末回折値

黒岩産メラナイトの X 線粉末データを第3表に示す。

第3表 ざくろ石の X 線粉末回折値。
Table 3 X-ray powder data for garnet.

1		2		3		hkl
l	d	l	d	l	d	
10	4.251	25	4.29	14	4.263	220
64	3.003	80	3.035	60	3.015	400
100	2.686	100	2.712	100	2.696	420
10	2.561	10	2.585	14	2.571	332
49	2.453	60	2.475	45	2.462	422
15	2.356	16	2.379	18	2.365	431
13	2.193	16	2.215	18	2.202	521
20	1.950	20	1.9676	25	1.9564	611
9	1.901	10	1.9171	12	1.9068	620
7	1.735	5	1.7506	10	1.7406	444
21	1.667	20	1.6821	25	1.6728	640
53	1.606	45	1.6211	60	1.6112	642
8	1.502	10	1.5159	14	1.5073	800

a=12.018(9) Å a=12.128(2) Å a=12.059 Å

- Melanite. Kuroiwa, Niigata Prefecture, Japan. Cu/Ni radiation. Diffractometer method. The present study.
- Schorlomite. San Benito Co., California, USA. Cu/Mono radiation. Diffractometer method. JCPDS Card No. 33-285.
- Synthetic andradite. Cu/Ni radiation. Diffractometer method. JCPDS Card No. 10-288.

格子定数は $a=12.018(9)$ Å である。メラナイトおよびショーロマイトの格子定数(a)は TiO_2 含有量の増大につれて大きくなり、純粋なアンドラダイトの格子定数 12.056から12.19Åまで増大する(Howie and Woolley, 1968; 草地ほか, 1975)。黒岩産メラナイトの格子定数は上述の範囲より明らかに低い値を示す。Howie and Woolley (1968) は、天然のメラナイトおよびショーロマイトの格子定数がアンドラダイト~ショーロマイト系の合成物のそれよりも全体的に低い値を示し、特に TiO_2 含有量が低いもの(3 wt.%以下)においてその傾向が著しいことを報告した。彼らはその原因として、天然産のものは Al(グロシュラー成分)を含むことをあげている。黒岩産メラナイトの格子定数の低さの原因として Howie and Woolley (1968) が指摘したように、 TiO_2 含有量が1.3-3.8 wt.%と比較的低いことと Al_2O_3 を3.5-7.3 wt.%含むことが考えられる。

謝辞 本研究を進めるにあたり、佐脇貴幸氏には、原稿を読んでいただき有益な御助言をいただいた。また EPMA 分析装置の使用に当たっては塚本斉、斎藤元治両氏にお世話になった。これらの人々に深く感謝申し上げます。

文 献

- Gongbao, W. and Baolei, M. (1986) The crystal chemistry and Mössbauer study of schorlomite. *Phys. Chem. Mineral.*, **13**, 198-205.
- Howie, R. A. and Woolley, A. R. (1968) The role of titanium and the effect of TiO_2 on the cell-size, refractive index, and specific gravity in the andradite-melanite-schorlomite series. *Min. Mag.*, **36**, 775-790.
- Huggins, F. E., Virgo, D. and Huckenholz, H. G. (1977a) Titanium-containing silicate garnets. I. The distribution of Al, Fe^{3+} , and Ti^{4+} between octahedral and tetrahedral sites. *Amer. Mineral.*, **62**, 475-490.
- Huggins, F. E., Virgo, D. and Huckenholz, H. G. (1977b) Titanium-containing silicate garnets. II. The crystal chemistry of melanites and schorlomite. *Amer. Mineral.*, **62**, 646-665.
- 小林巖雄・立石雅昭・黒川勝己・吉村尚久・加藤碩一(1989) 岡野町地域の地質。地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, 112p.
- Kühberger, A., Fehr, T., Huckenholz, H. G. and Amthauer, G. (1989) Crystal chemistry of a natural schorlomite and Ti-andradites synthesized at different oxygen fugacities. *Phys. Chem. Mineral.*, **16**, 734-740.
- 草地 功・沼野忠之・逸見吉之助(1972) 広島県東城町久代産の接触鉱物(4)クロザクロ石。鉱物雑, **10**, 355-357.
- 草地 功・逸見千代子・逸見吉之助(1975) 岡山県備中町布賀産ショーロマイト。鉱物雑, **12**, 184-191.
- Malitesta, C., Losito, I., Scordari, F. and Schingaro, E. (1995) XPS investigation of titanium in melanites from Monte Vulture (Italy). *Eur. J. Mineral.*, **7**, 847-858.
- Mizota, T., Shibuya, G., Shimazu, M. and Takeshita, Y. (1974) Mineralogical studies on levynite and erionite from Japan. *Mem. Geol. Soc. Japan*, no. 11, 283-290.
- 溝田忠人・須田和美・竹内良美・谷田貝一男(1976) 新潟県柿崎町黒岩貫入岩中に産する沸石類について。新潟大学地質研報, no. 4(西田章一教授退官記念論文集), 275-284.
- Morimoto, N. (1988) Nomenclature of pyroxenes. *Amer. Mineral.*, **73**, 1123-1133.
- Onuki, H., Yoshida, T. and Nedachi, M. (1981) Electron probe study of Ti-rich hydroandradites in the Sanbagawa metamorphic rocks. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **76**, 239-247.
- Onuki, H., Akasaka, M., Yoshida, T. and Nedachi, M. (1982) Ti-rich hydroandradites from the Sanbagawa metamorphic rocks of the Shibukawa area, central Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **80**, 183-188.
- 佐脇貴幸(1988) 能郷白山接触変成帯中のメラナイトおよびファッサ輝石。岩鉱, **83**, 357-373.
- Schwartz, K. B., Nolet, D. A. and Burns, R. G. (1980) Mössbauer spectroscopy and crystal chemistry of natural Fe-Ti garnets. *Amer. Mineral.*, **65**, 142-153.
- 竹下良美・谷田貝一男・須田和美(1975) 新潟県黒岩産沸石類と共生鉱物 [I]。地学研究, **26**, 347-359.
- 竹下良美・谷田貝一男・須田和美(1976) 新潟県黒岩産沸石類と共生鉱物 [II]。地学研究, **27**, 43-57.

(受付: 1997年7月18日; 受理: 1997年11月13日)