研 究 報 文

福島縣石川町ペグマタイト産榧石

Titanite from a pegmatite at Ishikawa Town,
Fukushima Prefecture.

大 森 啓 一 (Keiichi Omori)*

長谷川 修 三 (Shuzo Hasegawa)*

Abstract : Titanite from pegmatite deposit is very rare in Japan. The writers found the mineral in a pegmatite at Ishikawa Town. Essential minerals of the pegmatite are quartz and perthite. Titanite occurs in perthite at a marginal parts of the pegmatite as a crystalline aggregate measuring up to 2~3 cm. The specific gravity determined by a pycnometer is $G_4^{15} = 3.510$. Color is grayish yellow in thin section and its pleochroism is weak. The result of chemical analysis is given as follows. SiO_2 30.65, TiO_2 37.64, Al_2O_3 2.95, Fe_2O_3 0.71, $[\text{Y}]_2\text{O}_3$ none, FeO none, MnO 0.10, CaO 27.05, MgO none, I.g. loss 0.45, Total 99.55%. From the calculation of molecular proportion, it may be obvious that the mineral contain 7.7 % R_2SiO_5 ($\text{R}=\text{Al, Fe}$) in CaTiSiO_5 .

緒 言

榧石は一般に深成岩，結晶片岩，片麻岩等の副成分鉱物として普通にみられ，又スカルン中にも屢々見出される。ペグマタイトから産する例は稀であるが，外国ではチタン鉄鉱，銳錐石等を伴つて，大塊をなして産する場合が知られている¹⁾。又最近福島県安達郡大田村海方作のペグマタイトから稀土類を含む榧石即ちイットロクサビ石 (keilhauite) の産出が報ぜられた²⁾。石川町附近のペグマタイトから榧石の産することは既に知られていたようであるが，未だその適確な記載はなく，僅に北須川の川砂中の榧石について He 含量がしらべられた³⁾。

* 東北大学理学部岩石礦物礦床学教室。

1) Hitchen, C. S.; Am. Min., **20**, 9~11, 1935.

Spence, H. S.; Am. Min., **20**, 727, 1935.

Pough, F. H.; Am. Min., **19**, 599~602, 1934.

2) 桜井欽一，河合貞吉；鉱物と地質，**4**, 42~43, 1951. 尚桜井氏からの私信によると，飯坂村ペグマタイト等からも keilhauite が見出された由である。

3) Sasaki, J.; Bull. Chem. Soc. Jap., **4**, 111~112, 1929.

産 状

ここに述べようとする榴石は福島県石川町新屋敷部落の南方約 0.5 km の山地にある小ペグマタイトから採集した。このペグマタイトは主としてパーサイトと石英とから成り、少量の白雲母、鉄雲母等を伴う他、稀元素鉱物は見出されなかつた。榴石はペグマタイトの周縁に近いパーサイト中に、比較的大きな結晶をなして産した。

鏡物學的記載

標本は大きさ最大 2×3 cm の結晶塊から 0.5×1.0 cm 程度のものまで十数個ある (第 1 図)。二三の結晶面は認められるが、何れも微斜面の

第 1 図 榴石標本

複雑な集合で、結晶形を判定するには困難である。色は灰黄色から黄色を呈し、樹脂光沢を示し不透明であるが、小破片の割れ口では透明となる。肉眼的に双晶が認められ、劈開は明らかである。硬度は $H=5 \sim 5.5$ 。比重瓶で測定した比重は $G_{4}^{15} = 3.510$ であつた。

顕微鏡下では淡灰黄色透明で、多色性が僅かに認められる。屈折率、複屈折共に大きく、干涉像は二軸正性を示す。母岩との接触部附近のペグマタイト中には、榴石の小結晶が集合して産する部分があり、この部分では榴石は斜黝簾石、緑色角閃石と共にパーサイト中にみられ、少量の柘榴石、ジルコン、燐灰石の微粒状の結晶を随伴している (第 2 図)。

化學的性質及び化學分析法

本鉱物の粉末は HCl と煮沸しても溶けない。濃硫酸と熱すれば一部溶解し、その溶液について著量の Ti の存在が確かめられる。又 KHSO_4 熔

第 2 図 T 榍石, F: 長石, Z: 矽鹼鋯石

融によつても、完全には溶解されない。これに対し Na_2CO_3 熔融によれば完全に分解される。しかしこの場合は H_2O , HCl 抽出によつて Ti を完全に溶液とすることはできない。従つて、一般の珪酸塩の分析法による、 Na_2CO_3 熔融後 HCl 抽出により SiO_2 を分離定量する方法では、 SiO_2 沈澱中に多量のメタチタン酸を伴つて、その後の処理が困難となる。よつて榍石の如き titanosilicate の系統的分析法として第 1 表 に示したような方法を用いた。

第 1 表に於いて濾液 (F_1) 中には相当量の微細なメタチタン酸及び少量の SiO_2 が濾入して液は白濁するが、これ等は沈澱 (P_1) 中に全部集中するからそのまま処理を進めてさしつかえない。残渣 (R_5) 中に未だ残るようであつたら、再び NaHSO_4 熔融し、5% H_2SO_4 で抽出液を濾液 (F_5) に加える。濾液 (F_5) は H_2S により Pt を除去したのち、適当に配分し、 Fe , Ti , Mn , 稀土の定量を行う。 Al_2O_3 は (P_2)+(R_3) の重量とこれ等の酸化物の重量の差をもつて表わす。 Fe , Ti はアマルガム還元後 Fe^{+++} 及び KMnO_4 規定液で滴定する。

このような方法で精選試料の化学分析を行つた結果は 第 3 表 の通りである。

化 學 成 分

本邦に産する榍石について化学分析の行われた例は少く、僅に石川県尾添の斑縞閃緑岩中のものが知られており¹⁾、又前述の福島県海方作のペグ

1) Harada, Z.; Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ. 3, 337, 1936

第1表 榧石の化学分析法

マタイトから産した稀土を含む keilhauite の分析例¹⁾がある。尙、朝鮮全羅南道金堤郡金堤のベグマタイトに由来する砂鉍中の榧石²⁾、鶴城郡達利洞のベグマタイト³⁾、及び楚山郡富崇洞⁴⁾に於けるスカルン中の榧石の分析も行われている。比較のためこれ等の分析結果を第3表に掲げる。

1) 桜井欽一，河合貞吉；前出。

2) 飯盛里安，吉村恂，畑管；理研彙報 14, 882, 昭和 10。

3) 津田秀郎；鉍物と地質，4, 40, 1951。

4) 朝鮮鉍物誌，313, 昭和 16。

第 2 表 石川産柵石の化学成分 (分析者; 長谷川)

	Wt. %	Mol. prop.	CaTi SiO ₅	R ₂ SiO ₅
SiO ₂	30.65	513	471	39 (+3)
TiO ₂	37.64	471	471	(0)
Al ₂ O ₃	2.95	29	471	39 (0)
Fe ₂ O ₃	0.71	10		
[Y] ₂ O ₃	none	—		
FeO	none	—		
MnO	0.10	1		
CaO	27.05	483	471	(+13)
MgO	none	—		
Ig. loss	0.45	—		
Total	99.55			
Sp. Gr.	3.510			

第 3 表 日本及び朝鮮産柵石の化学分析例 (文献本文)

産 地	CaTiSiO ₅	尾 添	海 方 作	達 利 洞	金 堤	富 崇 洞
	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %
SiO ₂	30.6	30.81	27.64	30.60	28.83	23.61
TiO ₂	40.8	40.21	32.01	37.60	41.19	38.69
Al ₂ O ₃	—	0.61	3.88	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	0.51	6.30	—	—	8.35
[Y] ₂ O ₃	—	—	8.53	0.00	—	—
MgO	—	1.21	0.97	—	—	—
CaO	28.6	26.42	19.59	25.30	28.64	26.61
H ₂ O	—	—	1.45	—	0.64	—
Total	100.0	99.77	100.37	92.50	99.30	97.26
Sp. Gr.	—	—	3.93	3.51	3.5	3.53
産 状	—	閃緑岩中	ベグマタイト中	"	砂 鉱	スカルン中

柵石の化学式は普通 CaTiSiO₅¹⁾ 或は Ca(TiO)SiO₄²⁾ 等ではあらはされているが、実際の分析例をみると Al, Fe^{'''}, 稀土 ([Y]) 及び Mn, (OH) 等が多少含まれて居り特に稀土に富んだものを keilhauite と呼ぶ。これ

1) Zachariasen, W. H. ; Zeit. Krist. **73**, 7~16, 1930.

2) Doelter; Handbuch der Mineralchemie III, 1, 63~64, 1919.

等の Al, Fe^{'''}, [Y] は Ca, Ti を置換しているものと考えられ¹⁾, (Ca₄R^{'''}) (Ti₄R^{'''}) (SiO₅)₅ の式であらはず場合²⁾ もある。又, Ti を Sn で置換した例³⁾ も知られている。Groth⁴⁾ は Al, Fe^{'''} 等は R^{'''}₂SiO₅ の形で CaTiSiO₅ と固溶体をなしているものと考えた。

石川産榧石の化学成分をみると, 理論値に比較して TiO₂, CaO が少く又 Al₂O₃, Fe₂O₃ を含んでおり, その合計は 3.6% (重量比) に達している。この Al, Fe^{'''} は R^{'''}₂SiO₅ の形で CaTiSiO₅ の一部を置換して含まれているものとし, 両者の分子比を求めると

CaTiSiO₅ 92.3 Mol%

R^{'''}₂SiO₅ 7.7 " となる

即ちこの榧石は CaTiSiO₅ 中に Al, Fe^{'''} を R^{'''}₂SiO₅ として 7.7% (分子比) 含んだものと考えられる。

本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費による。又海方作産 keilhauite の産出を御知らせ下された桜井欽一氏に謝意を表する。

酸化満俺鉱物特に硬満俺鉱, 水満俺鉱, 軟満俺鉱の漸移関係 について* (満俺鉱物の研究 III.)

On the alteration of psilomelane, pyrolusite and manganite.
(Studies on the manganese minerals III)

斎藤 忠夫 (Tadao Saito)**

Abstract : To ascertain the origin of manganese minerals, I studied the thermal differential curves and X-ray properties (powder method) of manganese oxide minerals (psilomelane, pyrolusite and manganite etc.), and following results were obtained.

Psilomelane, pyrolusite and manganite denote different dissociations for a temperature. (Each thermal differential curves also are different.) At about 600°C, psilomelane was altered to manganite, and pyrolusite to manganite, but manganite was not changed.

1) Kunitz, W. ; Neues Jahrb. Min. (Abt. A), **70**, 414~418, 1936.

2) Young, J. A. ; Am. Min. **23**, 149~152, 1938.

3) Ramdohr, P. ; Neues Jahrb. Min. (Abt. A), **70**, 15, 1936.

4) Doelter ; Handbuch der Mineralchemie, 前出.

*) 日本地質学会札幌支部秋季講演大会講演 1952; 11月

**) 北海道大学, 理学部, 地質学鉱物学教室