斧石の産状と化学組成*

The chemical variation of axinites in reference to
their modes of occurrence

尾崎 正 陽 (Masaharu Ozaki)**

Abstract: Thirty axinites with various geologic occurrences in Japan were studied by means of chemical and X-ray fluorescence analyses. The relation between mode of occurrence and chemical composition is discussed on the triangular diagrams of Ca-Mn-Fe (Figs. 3 and 4). It is revealed that the composition of axinites is dependent primarily of the composition of host rocks.

1. 緒 言

斧石 (axinite) は、一般に石灰質岩類の接触変成帯および気成~熱水成鉱床に多く産し、また、マンガン鉱床中にも少なからず産する。外国においては、ベグマタイト中あるいは塩基性岩類、角閃片岩類中にも産する例が報告されている。この多様な産状と化学組成の関係については、斧石が化学的、結晶学的に未解決の問題を多く残しているため、未だ十分な検討がなされていないといつてよい。最近、Chaudhry, M. N. and Howie, R. A. (1969) らは、Devonshire 産の斧石 9 試料について検討した結果“産状と化学組成の間には明瞭な関係は見いだされない”と報告した。しかし、彼らの研究は類似した産状を示す Devonshire 産の 9 試料についてのみの検討であり、その間で関係を見いだすことは困難であったと考える。

筆者は、ここ数年日本産の 20 余種の斧石について鉱物学的研究を行っており、その化学組成の検討結果から 2 価金属元素 (Ca-Mn-Fe²⁺+Mg) の間に明瞭な置換関係のあることを指摘し報告した (尾崎, 1969)。今回は、これらの化学組成変動と多様な産状の関係について検討を試みた。すなわち、今日までに手許に収集した産地を異にする試料 30 個と、産状および分析結果の比較的明瞭な文献による既存資料 48 例を加えた 78 例について、産状と化学組成の関係を検討したので、その結果を報告し御批判を仰ぎたい。この報告をするにあたり、貴重な試料を恵与され御指導、御助言を下された九州大学吉村豊文名誉教授、白水晴雄教授、広渡文利助教授、桃井斉助教授、愛媛大学宮久三千年教授、国立科学博物館加藤昭博士に厚く謝意を表します。

2. 化 学 組 成

斧石の化学組成については、すでに報告したように (Ca+Na+K)-Mn-(Fe²⁺+Mg)

* 三鉱学会 (昭和 44 年 10 月) にて一部講演

** 九州大学理学部地質学教室

(昭和 45 年 7 月 27 日受理)

の間に明瞭な置換関係があり、他の組成 (Si, Al, B など) と比較して含有量に著しい変動がある (尾崎, 1969)。この化学組成の変動と産状の関係を検討するため、Ca, Mn, Fe 成分について蛍光 X 線分析* を行った。

(1) 検量線

蛍光 X 線分析では、matrix effect によって蛍光 X 線の強度と含有量の関係は一般に曲線的と考えられるが、5% 前後の範囲内では近似的に直線とみなすことが許される。それ故、Ca, Mn, Fe 成分の含有量を異にする 9 試料 (Ca: 20~13 wt. %, Mn: 19~0.5 wt. %, Fe: 9~0.5 wt. %) の湿式分析結果 (尾崎, 1969) を標準試料として X 線強度比を求め、最小自乗法により検量線を作製し未知試料中の 3 成分含有量を検討した。蛍光 X 線分析の測定条件は第 1 表の通りである。

第 1 表 Ca, Mn, Fe 成分の蛍光 X 線分析測定条件

Element	Ca		Mn	Fe	
	(1)	(2)		(1)	(2)
X-ray	W-30kV, 20mA	W-20kV, 20 mA	W-30kV, 20 mA	W-40kV, 20 mA	W-30kV, 20 mA
Detector	S.C.	F-P.C.	S.C.	S.C.	F-P.C.
Analysing crystal	LiF	E.D.D.T.	LiF	LiF	E.D.D.T.
X-ray path	Vacuum	Vacuum	Air	Air	Air
P.H.A.	Integral	Integral	Integral	Integral	Integral
Fixed time	80 sec	80 sec	80 sec	80 sec	80 sec
Spectrum	K α (1)	K α (1)	K α (1)	K β (1)	K β (1)

a. Ca 成分

Ca を定量する際に妨害となる主なスペクトルは Pt-L β (3) であるが、X 線管球は W 管を使用し、また、定性分析結果からも妨害スペクトルは認められなかった。しかしながら、Ca 元素は長波長領域であるため 2 種の方法で測定を行った。

b. Mn 成分

Mn-K α (1) を測定する場合、Cr-K β (1), As-K β (2), Hg-L β (2), Zr-K β (3) が主な妨害スペクトルとして考えられ、定性分析の結果一部の試料に極微量の Cr を検出したが、スリット巾、P. H. A. 条件の検討により除去された。標準試料は Mn 成分を基準として選択したため、他成分に比しよい結果を得た。

* 分析試料は、methylene iodide と isodynamic separator を併用して精選し、300~400 mesh に細粉化した。各試料を 1.5g 精秤、固結剤として soluble starch 0.5g を加え、メノウ乳鉢付自動撹拌器を用いて 30 分間混合後、1000kg/cm² 加圧成形してペレットを作製した。各試料について、ペレットを各々 5 個作製し各ペレットについて 5 回測定を行い計測誤差、back ground 補正などを検討した。また、試料の粒度、固結度などによる計数値変動、含有成分による吸収励起効果、妨害元素の問題などについて特に留意した。

c. Fe 成分

Fe の定量には, Fe-K α (1) を測定すると Mn-K β (1), Pt-L γ (1), Ag-K β (4) が妨害スペクトルとなる。斧石の分析において, 定性分析結果からも問題となるのは Mn-K β (1) であり, 測定条件 (励起電圧, スリット巾, P. H. A. など) を種々検討したがよい結果を得られなかったので2種の方法で Fe-K β (1) を測定した。

以上の方法で得られた検量線を第1図に示す。

第1図 Ca, Mn, Fe 成分の検量線

(2) 測定結果

未知の 21 試料について, 検量線作製と同様の条件で操作を行い, 各成分の含有量を前述の検量線を用いて決定した。測定の結果を第2表に示す。

3. 産 状

前述したように斧石は多様な産状を示して産する。手許に収集した 30 試料および文献

第 2 表 斧石の Ca, Mn, Fe 成分

Sample		Ca		Mn		Fe	
No.	Locality	I/I ₁	Number of atom	I/I ₁	Number of atom	I/I ₁	Number of atom
76	Tamaiwa	0.65	2.27	1.37	4.29	0.08	0.02
62	Mukaiyama	0.60	2.01	1.22	3.81	0.09	0.03
80	Kuronita, Akimoto	0.59	1.96	1.15	3.59	0.13	0.10
66	Daizyō	0.70	2.52	1.07	3.34	0.09	0.03
38*	Kuronita, Akimoto	0.69	2.47	1.00	3.12	0.10	0.05
75	Akimoto, Akimoto	0.65	2.27	0.97	3.02	0.16	0.14
79	Manba	0.90	3.55	0.97	3.02	0.10	0.05
63	Tamaiwa	0.52	1.60	0.96	2.99	0.07	0.01
28	Nirō	0.68	2.42	0.96	2.99	0.08	0.02
74	Akimoto, Akimoto	0.72	2.63	0.92	2.86	0.16	0.14
40*	Nikenya	0.80	3.03	0.92	2.86	0.28	0.33
41*	Matsukabu, Ananai	0.78	2.93	0.90	2.80	0.33	0.41
68	Sanpō	0.89	3.49	0.86	2.67	0.18	0.17
77	Yoriguri	0.88	3.44	0.85	2.64	0.28	0.33
65	Kakinomata	1.05	4.31	0.84	2.61	0.43	0.56

* 印は、湿式分析を行い標準試料とした試料

資料 48 例の斧石について産状を考察すると、つぎの 4 種に分類することができる。

- (A) マンガンおよび鉄マン鉱床から産するもの
 - a. マンガン鉱床から産するもの (23 例)
 - b. 鉄マン鉱床から産するもの (2 例)
- (B) ベグマタイトに伴って産するもの (6 例)
- (C) 接触交代鉱床および接触変成帯から産するもの (30 例)
- (D) 各種岩類を切る細脈として産するもの (17 例)

手許のこれら各種の試料について、その産状を以下に簡単に記載する。なお、標準試料とした 9 試料 (試料番号: 38, 40, 41, 39, 33, 34, 56, 43, 42) の産状についてはすでに報告した (尾崎, 1969) ので、ここでは省略する。

- (A) マンガンおよび鉄マン鉱床から産するもの

筆者の 30 試料中 21 試料がこの種に属するが、外国における研究例は非常に少ない。

一般に石英、方解石～マンガン方解石と共生する例が多く、バラ輝石 (rhodonite) と密接な関係がみられる。しかし、方解石と共生しないもの、あるいは鉄マン鉱床から産するものに紅簾石 (piedmontite) などを伴っているのは興味深い。

- a. マンガン鉱床から産出するもの

(76) 京都府玉都岸鉱山産

細粒のバラ輝石を切る巾 10 mm 前後の斧石—ベメントイト (bementite)—石英脈として産する。0.5～1 mm の淡褐色～無色、柱状の結晶である。

の蛍光 X 線分析結果

Sample		Ca		Mn		Fe	
No.	Locality	I/I ₁	Number of atom	I/I ₁	Number of atom	I/I ₁	Number of atom
39*	Manba	0.84	3.24	0.82	2.55	0.17	0.16
33*	Nagakawara, Ananai	0.86	3.34	0.75	2.33	0.24	0.27
69	Ōzu	0.86	3.34	0.75	2.33	0.33	0.41
34*	Nagakawara, Ananai	0.93	3.70	0.75	2.33	0.33	0.41
67	Hōkoku	0.90	3.55	0.73	2.26	0.40	0.51
64	Kunimiyama	0.99	4.01	0.61	1.88	0.41	0.53
56*	Obira	0.91	3.60	0.58	1.79	0.50	0.67
78	Obira	0.99	4.01	0.36	1.09	0.77	1.09
43	Hōei	0.94	3.75	0.23	0.68	1.00	1.44
72	Shimo-obira	0.86	3.34	0.22	0.65	0.93	1.34
71	Toroku	0.91	3.60	0.18	0.53	0.98	1.41
73	Sōmi	1.00	4.06	0.07	0.18	1.11	1.61
70	Shinkiura	0.98	3.95	0.07	0.18	1.11	1.61
61	Shiroumadake	0.99	4.01	0.05	0.12	0.92	1.32
42*	Hata, Moji	1.00	4.06	0.04	0.08	0.96	1.38

(62) 京都府向山鉾山（奥山鉾山）産

粗粒のバラ輝石を切る斧石—石英脈として産する。0.7~1.5mm 以下の淡褐色、板状、柱状結晶である。

(80) 宮崎県秋元鉾山黒仁田鉾床産

微細粒バラ輝石を切る斧石のみからなる巾 1 mm 以下の微細脈として産する。0.1~0.5 mm の灰緑色~青緑色、板状、斧状結晶である。

(66) 高知県大丈鉾山産

斧石は、微細な縞状をなす菱マンガン鉾—hausmannite) —ペメンタイト—バラ輝石質鉾石の縞目に並行な細脈として産する。0.5~2mm 以下の淡緑灰色、柱状、板状結晶である。ペメンタイトをエクマナイト (ekmannite) 化している。

(74, 75) 宮崎県秋元鉾山秋元鉾床産

微細なhausmannite—菱マンガン鉾質鉾石を切る巾 10~30mm のバラ輝石—斧石—方解石脈として産する。0.5~1.5mm の淡緑黄色、柱状、板状結晶である。

(79) 群馬県万場鉾山産

ペメンタイト質鉾石を切る巾 30mm 前後の微細粒バラ輝石—斧石—石英脈として産する。0.5~1.2mm の淡青緑色、柱状結晶である。

(63) 京都府玉岩鉾山産

粘板岩質の母岩を網目状に切るバラ輝石—斧石—石英の 50~100 mm の脈として産する。0.5~2mm 以下の淡褐色、板状、柱状、斧状の結晶である。母岩には、エクマナ

イト化した部分がみられる。

(28) 高知県韮生鉱山産

ベメンタイト質鉱石を切る 0.5~2mm の斧石のみからなる 細脈として産する。0.3~1mm の淡緑黄色、針状、柱状の結晶である。脈肌には、ガノヒライト (ganophyllite) を生じているのがみられる。

(68) 愛媛県三宝鉱山産

菱マンガン鉱—マンガン方解石系の鉱石を切るバラ輝石—斧石—マンガン方解石脈として産する。0.8~1mm 以下の淡褐色、板状、柱状の結晶である。微量のベメンタイトも認められ、また、方解石の微細脈により著しく破碎された部分もみられる。

(77) 栃木県寄栗鉱山産

斧石は、バラ輝石質鉱石中の 晶洞に産し、径 5mm におよぶものもある。淡黄色の板状結晶である。方解石を少量伴う。

(69) 愛媛県大洲鉱山産

ベメンタイト質鉱石を切る 2~3mm の方解石—斧石脈として産する。0.1~1mm の淡緑色結晶である。脈肌に沿って母岩のガノヒライト化がみられる。

(67) 愛媛県報国鉱山産

斧石は、真名子型の 栗色炭マン鉱石を切るマンガン 方解石—斧石の 1~8mm の細脈として産する。淡緑黄色の 0.1~1mm の板状、針状結晶である。

(38), (40), (41), (39), (33), (34) の産状については (尾崎, 1969) を参照されたい。

b. 鉄マン鉱床から産出するもの

(65) 高知県柿ノ又鉱山産

鉄マン鉱石を貫く脈状バラ輝石に伴う斧石—緑簾石—石英—方解石脈として産し、灰緑色の 0.1~1mm の針状、柱状結晶である。

(64) 高知県国見山鉱山産

斧石は、低品位鉄マン鉱石を切る方解石—石英—斧石脈として産する。0.4~0.8mm の緑褐色結晶で、脈中には緑簾石、緑泥石も微量みられる。

(B) ベグマタイトに伴って産するもの

わが国においては、未だ研究例はないようである。また、今回の実験試料中にもこの産状のものは含んでいない。しかし、Fe 成分に富む斧石 (French, 1966), あるいは Mn 成分に富む斧石 (Ford, 1903) など興味ある産状を示している。

(C) 接触交代鉱床および接触変成帯から産するもの

最も一般的な産状であって研究例は多い。石英—方解石—斧石脈として産するもの、いわゆるスカルン鉱物 (透輝石、ヘデンベルグ輝石、緑簾石、ザクロ石など) に伴ってスカルン帯に産する例が多い。また、ダトー石 (datolite), ダンブリ石 (danburite) などの含硼素珪酸塩鉱物と共生するものもあり、その産状は多様である。

(78) 大分県尾平鉱山産

磁硫鉄鉱などの鉱石を切る 斧石—透輝石—角閃石類 (grunerite?)—黒雲母脈として産する。0.5~2mm の褐紫色、板状、斧状結晶である。

(72) 大分県下尾平鉱山産

斧石は、磁鉄鉱の自形結晶の間隙をうめる半自形結晶として産する。微量のザクロ石—黒雲母—磷灰石—角閃石類 (grunerite?) を伴う 0.5~2mm の茶褐色結晶である。

(71) 宮崎県土呂久鉱山産

斧石は、灰鉄ザクロ石—透輝石—石英—ダンブリ石などを伴う塊状脈石として産する。10~50mm の粗大、紫色の斧状結晶である。

(73) 宮崎県惣見産

弱熱変質を受けた祖母火山岩 (流紋岩質) 中の晶洞あるいは石灰質岩源の捕獲岩部分に緑簾石—角閃石類 (grunerite?)—ダクト—石と伴う、斧石は、5~10 mm の紫色、斧状、柱状の美晶である。

(70) 大分県新木浦鉱山産

斧石は、斧石—ヘデンベルグ輝石—ベスブ石 (vesuvianite)—石英—方解石からなる塊状脈石として産する。0.1~2mm の紫色、柱状、斧状の結晶である。

(56), (43)は、(尾崎, 1969) 参照。

(D) 各種岩類 (堆積岩, 火成岩, 片岩など) を切る細脈として産するもの

細脈周縁の母岩が塩基性岩類である例としては、塩基性凝灰質堆積岩、輝緑岩、角閃岩などがある。石英、方解石、斜長石、ブドー石 (prehnite)などを伴う細脈として産する例が多い。また、氷長石 (adularia), アクチノ閃石、緑簾石などもみられる。また酸性岩類の例としては、花崗岩などを切る細脈として産し、石英、方解石、斜長石、緑簾石、透輝石、氷長石などを伴っている。また、ダンブリ石などの含硼素珪酸塩鉱物と共生する例もみられる。

(61) 長野県白馬岳産

輝緑岩を切る巾 2~3 mm の斧石—石英—方解石脈として産する。0.1~1 mm の淡紫色、板状、柱状結晶である。

(42)* は、(尾崎, 1969) を参照。

以上の実験に用いた斧石の産地を第2図に示す。

4. 産状と化学組成の関係

ここでは、種々の産状を示す斧石の産状と化学組成の関係について、若干の検討を試みたい。検討した試料は、前述の 30 試料の結果に文献から得た 48 例を加えた 78 試料である。

すなわち、

(A) マンガンおよび鉄マン鉱床産のもの

a. マンガン鉱床産のもの……23試料

b. 鉄マン鉱床産のもの……2試料

(B) ベグマタイトに伴うもの…6試料

* (尾崎, 1969) において、「中生層中の塩基性凝灰質堆積岩を切る細脈」と報告したが、その後の調査で古生層中の塩基性凝灰質堆積岩であることがわかったので訂正したい。

第2図 実験に用いた斧石の産地

A-a: マンガン鉱床から産するもの A-b: 鉄マン鉱床から産するもの C: 接触交代鉱床および接触変成帯から産するもの D: 各種岩類を切る細脈として産するもの
 77. 栃木県寄栗鉱山 39, 79. 群馬県万場鉱山 61. 長野県白馬岳 62. 京都府向山鉱山 63, 76. 京都府玉岩鉱山 40. 徳島県二軒屋鉱山 28. 高知県葦生鉱山 33, 34, 41. 高知県穴内鉱山 64. 高知県国見山鉱山 65. 高知県柿ノ又鉱山 66. 高知県大丈鉱山 67. 愛媛県報国山 68. 愛媛県三宝鉱山 69. 愛媛県大洲鉱山 43. 大分県豊栄鉱山 70. 大分県新木浦鉱山 73. 宮崎県惣見 38, 74, 75, 80. 宮崎県秋元鉱山 42. 北九州市門司区畑 72. 大分県下尾平鉱山 56, 78. 大分県尾平鉱山 71. 宮崎県土呂久鉱山 (数字は試料番号)

(C) 接触交代鉱床および接触変成帯産のもの…30 試料

(D) 各種岩類を切る細脈として産するもの…17 試料である。

斧石の化学式については、種々の研究がなされ多くの化学式が示されているが、一般に $H(Fe, Mn)Ca_2Al_2BSi_4O_{16}$ とされている。しかしながら、斧石の化学分析結果から、 SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3 はほぼ一定の値を示すが $CaO-MnO-FeO$ 成分の間には明瞭な置換関係がみられ、また、 Fe_2O_3 成分も若干の変動を示している。これら変動する成分 (Ca, Mn, Fe^{2+}, Fe^{3+}) について分析値から原子比を計算し、 $Ca+Mn+(Fe^{2+}+Fe^{3+})=100$ (%) として、3成分 ($Ca-Mn-Fe$) ダイアグラムを作製した。その結果を第3図に示す。

第3図からわかるように、 Ca, Mn, Fe 成分の含有比に変動がみられる。これらのうちで最も変動の著しいのは Mn 成分であり、ほぼ0~66%の変動がある。 Ca 成分は、33~77%、 Fe 成分は変動が少なく0~29%である。

つぎに、斧石の産状と、 Ca, Mn, Fe 成分の関係を第3図によって検討してみる。

第3図 斧石の Ca-Mn-Fe 成分含有比
(Atomic %)

A-a: マンガン鉱床から産するもの A-b: 鉄マン鉱床から産するもの B: ペグマタイトに伴って産するもの C: 接触交代鉱床および接触変成帯から産するもの D: 各種岩類を切る細脈として産するもの [各試料(番号)の母岩, 共生鉱物については第3表参照]

第 3 表 斧石の産状と共生鉱物 (試料番号は第 3 図と共通)

(A-a) マンガン鉱床から産するもの (23 例)

Sample No.	Host rock	Associated mineral	Analyst (A.D)
62	rhodonite ore	quartz	Ozaki, M. (this paper)
76	rhodonite ore	bementite, quartz	Ozaki, M. (this paper)
80	rhodonite ore	—	Ozkai, M. (this paper)
63	slate	rhodonite, quartz	Ozaki, M. (this paper)
29	manganese ore	ganophyllite ?	Milton, C. (1953)
75	hausmannite-rhodochrosite ore	rhodonite, calcite	Ozaki, M. (this paper)
66	rhodochrosite-hausmannite-bementite-rhodonite ore	rhodonite	Ozaki, M. (this paper)
38	rhodonite-bementite ore	quartz, albite, barite, manganocalcite	Ozaki, M. (this paper)
28	bementite ore	ganophyllite ?	Ozaki, M. (this paper)
74	hausmannite-rhodochrosite ore	rhodonite, calcite	Ozaki, M. (this paper)
91	bementite ore	ganophyllite	Hayata, Z. (1952)
41	bementite ore	rhodochrosite, quartz	Ozaki, M. (1969)
40	bementite-tephroite ore	rhodonite, calcite	Ozaki, M. (1969)
27	manganese carbonate ore	quartz, ganophyllite	Hayata, Z. (1952)
79	bementite ore	rhodonite, quartz	Ozaki, M. (this paper)
77	rhodonite ore	calcite	Ozaki, M. (this paper)
39	rhodonite-bementite ore	quartz	Ozaki, M. (1969)
68	rhodochrosite ore	rhodonite, manganocalcite	Ozaki, M. (this paper)
69	bementite-rhodonite ore	calcite, (ganophyllite)	Ozaki, M. (this paper)
81	metamorphosed manganese silicate	quartz	Barsanov, G.P. (1951)
33	bementite ore	quartz, barite, ganophyllite	Ozaki, M. (1969)
67	rhodochrosite ore	manganocalcite	Ozaki, M. (this paper)
34	rhodonite-ferruginous manganese ore	piedmontite, barite, albite, manganocalcite, ganophyllite, quartz	Ozaki, M. (1969)

(A-b) 鉄マン鉱床から産するもの (2例)

Sample No.	Host rock	Associated mineral	Analyst (A.D)
65	ferruginous manganese ore	rhodonite, epidote, quartz, calcite	Ozaki, M. (this paper)
64	ferruginous manganese ore	calcite, quartz, epidote, chlorite	Ozaki, M. (this paper)

(B) ペグマタイトに伴って産するもの (6例)

Sample No.	Host rock	Associated mineral	Analyst (A.D)
25	pegmatite and metamorphic rock	garnet, rhodonite, barite, ganophyllite, polyadelphite, zincite	Genth, A. (1903)
26	pegmatite and metamorphic rock	garnet, rhodonite, barite, ganophyllite, polyadelphite, zincite	Genth, A. (1903)
30	metamorphosed iron formation and pegmatite	—	Franch, B.M. (1966)
23	pegmatite	quartz, prehnite, tourmaline, dellesite	Fromme, J. (1909)
21	pegmatite	feldspar	Genth, A. (1891)
31	metamorphosed iron formation and pegmatite	—	Franch, B.M. (1966)

(C) 接触交代鉱床および接触変成帯から産するもの (30例)

Sample No.	Host rock	Associated mineral	Analyst (A.D)
24	quartzalkali syenite	—	Goldschmidt, V.M. (1911)
36	arenaceous hornfels	quartz, calcite	Getling, R.V. (1965)
56	biotite hornfels and slate	datolite, quartz	Ozaki, M. (1969)
22	biotite hornfels and slate	quartz	Ford, W.E. (1903)
20	—	epidote, quartz	Schaller, W.T. (1911)
19	carbonate-silicate hornfels	—	Mauzelius, R. (1895)
16	skarn	calcite, diopside, magnetite	Mauzelius, R. (1895)
17	skarn	quartz, carbonates	Soloviev, Yu. S. (1956)
18	skarn	calcite, diopside, magnetite	Clove, A. (1895)

Sample No.	Host rock	Associated mineral	Analyst (A.D)
13	skarn	calcite, diopside, magnetite	Mauzelius, R. (1895)
78	pyrrhotite ore	diopside, biotite, grunerite ?	Ozaki, M. (this paper)
14	biotite hornfels and slate	quartz, datolite, calcite	Shimizu, S. (1915)
84	doleritic dyke	prehnite, diopside, actinolite, sulphide minerals	Chaudhry, M.N. (1969)
12	slate	calcite, quartz	Shimizu, S. (1915)
83	calc-flinta	calcite, prehnite, diopside, actinolite, sulphide minerals	Chaudhry, M.N. (1969)
90	doleritic dyke	prehnite, diopside, actinolite, sulphide minerals	Chaudhry, M.N. (1969)
85	doleritic dyke	prehnite, diopside, actinolite, sulphide minerals	Chaudhry, M.N. (1969)
11	biotite hornfels and slate	quartz, pyrite	Kikuchi, Y. (1893)
72	magnetite ore	garnet, biotite, apatite, grunerite ?	Ozaki, M. (this paper)
43	biotite hornfels and slate	calcite, quartz, hedenbergite, fluorite	Ozaki, M. (1969)
88	doleritic dyke	prehnite, diopside, actinolite, sulphide minerals	Chaudhry, M.N. (1969)
86	doleritic dyke	prehnite, diopside, actinolite, sulphide minerals	Chaudhry, M.N. (1969)
71	biotite hornfels	garnet, diopside, danburite, quartz	Ozaki, M. (this paper)
37	epidote-amphibole hornfels and quartz-feldspar porphyry	epidote, tremolite, calcite	Valance, T.G. (1966)
87	calc-flinta	calcite, prehnite, diopside, actinolite, sulphide minerals	Chaudhry, M.N. (1969)
89	calc-flinta	calcite, prehnite, diopside, actinolite, sulphide minerals	Chaudhry, M.N. (1969)
6	hornblende schist and calcareous rocks	quartz, plagioclase, diopside, hastingsitic hornblende, sphane	Watanabe, M. (1953)
82	calcareous shale	calcite, prehnite, diopside, actinolite, sulphide minerals	Chaudhry, M.N. (1969)
73	rhyorite	datolite, epidote, grunerite, quartz	Ozaki, M. (this paper)
70	biotite hornfels	hedenbergite, calcite, quartz, vesvianite	Ozaki, M. (this paper)

(D) 各種岩類を切る細脈として産するもの (17 例)

Sample No.	Host rock	Associated mineral	Analyst (A.D)
10	hornblende schist	albite, prehnite, quartz	Whitfield, J.E. (1887)
9	dioritic and granitic gneiss	fluorite, pyrite	Neumann, H. (1944)
8	decomposed granite	quartz, epidote, laumontite	Schaller, W.T. (1911)
7	hornblende schist	albite, prehnite, quartz	Whitfield, J.E. (1887)
44	schist	albite, prehnite, quartz	Gädeke, R. (1938)
49	gneiss, amphibolite, eclogite	epidote, calcite, garnet, analcime, hornblende	Heritsch, H. (1933)
4	hornblende schist	albite, prehnite, quartz	Rammelsberg, H.C. (1869)
45	granodiorite	quartz, adularia, albite, monazite, danburite, titanite	Gädeke, R. (1938)
5	hornblende schist	albite, prehnite, quartz	Ford, W.E. (1903)
46	hornblende schist	albite, prehnite, quartz	Gädeke, R. (1938)
35	schist	adularia, chlorite, actinolite, apatite, asbestos, calcite, pyrite	Pavlov, L.P. (1966)
48	granitic rock	adularia, albite, hematite, rutile, apatite	Gädeke, R. (1938)
3	aplite	prehnite	Howie, R.A. (1963)
2	hornblende schist	albite, prehnite, quartz	Janasch, P. (1894)
1	amphibolite	clacite, quartz	Wiik, H.B. (1952)
61	diabase	quartz, calcite	Ozaki, M. (this paper)
42	basic tuffaceous sandstone	calcite, quartz	Ozaki, M. (1969)

(Aa)マンガン鉱床から産するもの(記号:●)は, Ca: 33~63%, Mn: 29~66%, Fe: 0~8% の範囲に分布し, Ca 成分と Mn 成分は明瞭な負の相関を示している。(Ab) 鉄マンガン鉱床から産するもの(●)は, 2 試料にすぎないがマンガン鉱床産の分布範囲から僅かに Fe 成分の多い範囲に分布する。(B) ベグマタイトに伴うもの(○)は, 試料例が少ないが Ca: 56~63%, Mn: 25~35%, Fe: 3~18% の範囲にあり, マンガン-鉄マン鉱床産と接触交代鉱床産のものとの中間に分布する。(C) 接触交代鉱床産のもの(▲)は, Ca: 58~77%, Mn: 3~35%, Fe: 4~28% であって, Fe, Mn 成分の変動領域は比較的広範囲で Mn 成分の増加に伴い Ca および Fe 成分ともに減少している。(D) 各種岩類を切る細脈のもの(□)は, Ca: 66~75%, Mn: 1~12%, Fe: 19~27% の範囲に集まり, 細脈周縁の母岩が塩基性岩類あるいは酸性岩類であっても著しい相異は認められない。以上の斧石の産状による Ca, Mn, Fe 成分含有比の変動領域を示すと第4図のよう

第4図 斧石の産状による Ca, Mn, Fe 成分含有比の変動領域

A: マンガンおよび鉄マン鉱床から産するもの B: ペグマタイトに伴って産するもの C: 接触交代鉱床および接触変成帯から産するもの D: 各種岩類を切る 細脈として産するもの

に示される。

5. 考 察

前述のように、斧石の産状を4種 (A~D) に分類し、その化学組成の変動と産状の関係について検討した結果、第3, 4図のごとく産状の相異によって特定の領域が示されることがわかった。ここでは、この原因を究明するために、斧石生成における Ca, Mn, Fe 成分の起源と生成環境の関係について若干の考察を試みたい。

まず注目されるのは、マンガン鉱床から産する斧石が他の産状のものと比較して著しく Mn 成分に富んでいることである。産状の項でも述べたように、各種のマンガン鉱石を貫く細脈として鉱床生成晩期の産物と考えられるこの種の斧石は、充分な Mn 成分の供給が可能であるが、他方、Ca 成分、Fe 成分は不足の環境で形成された結果の表現と考えることができる。さらに、マンガン鉱床と比較し Fe 成分に富む鉄マン鉱床から産する斧

石は、マンガン鉄床産のものより僅かではあるが Fe 成分を多く含んでおり Mn および Fe 成分の供給があったことを示していると考ええる。また、ベグマタイトに伴う斧石についても、共生鉱物としてマンガン珪酸塩鉱物（バラ輝石、ガノヒライトなど）を伴うものは Mn 成分に富み、鉄鉄層を切るものにおいては Fe 成分を多く含んでいることは、母岩の化学組成の変化が斧石の組成に反映されたものと考えられる。

一方、接触交代鉄床から産する斧石の化学組成の含有比変化は、Ca 成分の変動は僅かであるが Mn 成分との間に負の相関を示し、他方、Mn 成分と Fe 成分の間では顕著な負の相関を示して広範囲に変動している。これは、この種の斧石が一般に高温交代作用の産物であり、母岩が石灰質岩類であることから Ca 成分は充分に存在し供給されたと考えられ、また、Mn および Fe 成分は母岩の組成変化と生成温度の相異を顕著に反映し変動したものと考えることができよう。

最後に、各種岩類を貫く細脈として産する斧石が Ca よおよび Fe 成分に富み Mn 成分に乏しく、また、組成変動領域も小範囲に限られるのは、母岩の化学組成の変化が僅かであるためとすることができ。すなわち、斧石が周縁母岩と反応的に形成されたとしても斧石の化学組成に顕著な変化の特徴を示し得なかったと考えることができる。

以上のように、斧石の化学組成の変動は、斧石の生成における物理化学的諸条件も重要な要素と考えるが、産状との関連においては斧石が生成された周縁母岩の化学組成が最も大きな要因をもたらしたものと考えたい。しかし、何故このように周縁母岩と反応的に生成されるかについては、今後、斧石の熱的性質なども考察し、他の含硼素珪酸塩鉱物の鉱物学的性質も加味して議論をすすめる必要があると考える。また、Fe 成分に著しく富んだ斧石がみいだされないことも生成条件を考察する上で重要な問題点であると考ええる。

引用文献

- Barsanov, G.P. (1951), The isomorphous series of axinite, and the new mineral species severginite. Trudy Minerarog. Muzeia, Akad. Nauk. S.S.S.R., **3**, 10~18. (in Russian).
- Chaudhry, M.N. and Howie, R.A. (1969), Axinite from contact skarns of the Meldon aplite, Devonshire, England. Min. Mag., **37**, 45~48.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1961), Rock-Forming Minerals., **1**, 320~327, Longmans, London.
- Ford, W.E. (1903), On the chemical composition of axinite. Am. Jour. Sci., **15**, 195~201.
- French, B.M. (1966), Short-range chemical variations in a manganoan axinite from the Mesabi Range, Minesota. Am. Min., **51**, 1561.
- Fromme, J. (1909), Chemisch-mineralogische Notizen aus dem Radautale. Min. Petr. Mitt., **28**, 305~335.
- Gädeke, R. (1938), Die gesetzmäßigen Zusammenhänge und Anomalien in der Vesviangruppe und einigen anderen Kalksilikaten. Chemie der Erde, **11**, 592~637.

- Genth, A. (1896), Über drei neue Axinit varietäten. Zeitschr. d.d. geol. Ges., **21**, 689~693.
- Getring, R.V. (1965), Axinite from the Kyzul-Espe deposit. Zap. Vses. Minn. Obshch., **94**, 607~612.
- Goldschmidt, V.M. (1920), Die Kontaktmetamorphose in Kristianiagebiet. Zeit. Krist., **55**, 88~98.
- Harada, Z. (1939-1940), Zur Kenntnis des japanischen Bormineralien. Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ., IV, **5**, 1~122.
- Heritsch, H. (1933), Mineralien aus der Lieserschlucht bei Spittal a.d. Drau. Zeit. Krist., **86**, 253~269.
- Hoffman, V. and Novak, F. (1966), Axinite and barium-adularia from Chvaletice in the Zelezne hory. S.N.M.P., **22**, 27~45.
- Janasch, P. and Locke, J. (1894), Über die chemische Zusammensetzung des Axinits von Bourg d'Oisans in der Dauphine. Zeitschr. anorg. Chemie., **6**, 57.
- Kikuchi, Y. (1893), On the minerals from Bungo Prefecture. Jour. Geol. Japan, **1**, 40~42.
- Milton, C., Hilderbrand, F.A. and Schwood, A.M. (1953), The identity of tinzenite with manganoan axinite. Amer. Min., **38**, 1148~1158.
- 宮久三千年, 石橋 澄 (1965), 宮崎県高千穂町惣見産のグトー石. 岩鉱. **53**, 169~175.
- 尾崎正陽 (1969), Axinite の化学組成について. 九大理研報. [地質], **9**, 129~142.
- Schaller, W.T. (1911), Mineralogical notes, Series I, Axinite from California. U.S. Geol. Surv. Bull., **490**, 37~47.
- Soloviev, Yu. S. (1956), Axinite from certain deposits of Central Kazakhstan. Mes. Soc. Russe. Min., **85**, 429.
- Vallance, T.G. (1966), A contact metamorphic axinite paragenesis at London Bridge, near Queanbeyan, New South Weles. Jour. Proc. Roy. Soc. N.S.W., **99**, 57~67.
- Watanabe, M. and Yagi, K. (1953), Paragenesis of axinite and hastingsitic hornblende from Kannon-yama, Iwate Prefecture. Sci. Rep. Tohoku Univ., **4**, 157~169.
- Whitfield, J.E. (1889), Analysen einiger naturlischer Borat und Borsilikat. Zeit. Krist., **15**, 122~125.
- 吉村豊文 (1952), 日本のマンガン鉱床. 567, マンガン研究会, 福岡.
- (1967), 日本のマンガン鉱床補遺前編, 485, 九大理研報. [地質], **9**, 特別号—1.