黒雲母のTi端成分組成

——柳井地域領家変成岩類中

の黒雲母のTi置換——

Ti endmember composition of biotite

—— Ti substitution in biotite from Ryoke metamorphic
rocks in the Yanai district ——

池 田 剛 (Takeshi Ikeda)*

The chemical composition of Ti-poor and -rich biotites from Ryoke metamorphic rocks in the Yanai district are described by the substitution, $2\text{Ti} + \square^{\text{VI}} = 2\text{Al}^{\text{VI}} + \text{R}^{2+}$. By applying this substitution to eastonite, a new endmember of Ti-biotite, $\text{K}_2\square\text{R}^{2+}_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, is defined. The compositional space defined by phlogopite-talc-eastonite-muscovite and this Ti-biotite can express the composition of Ti-bearing biotite better than other definitions of Ti-biotite endmember.

I. はじめに

変成岩中の黒雲母にTiが含まれることは広く知られている。黒雲母のTi含有量と変成度、黒雲母のFe/(Fe+Mg)比、及びSi含有量との関係は、Guidotti (1984)によってまとめられている。それによると、1) Ti含有量は変成度の上昇に伴って高くなる。2) 同じ変成度でもFe/(Fe+Mg)比の高い黒雲母のTi含有量は、低いものの含有量より高い。3) 黒雲母のTiとSiに負の相関がみられる。これらの性質は最近の研究でも支持されている(例えば、Pattison, 1987; Holdaway *et al.*, 1988)。

固溶体の組成を扱うには端成分を決めると便利である。Tiを考慮した黒雲母の端成分を決めるために、黒雲母中のTiの増加はどの元素の増減を伴うかを検討し、結晶構造上最もTiに富み得る黒雲母の化学組成を端成分とする。しかし、そのようにして求めた端成分は必ずしも全ての研究者に支持されているわけではない。Oki (1961)はTiとSi- Al^{IV} 置換に正の相関がみられることからTiの増加は Al^{IV} のそれを伴ない、(Fe, Mg), Siの減少を伴うと考え、 $\text{Ti} + 2\text{Al}^{\text{IV}} = \text{R}^{2+} + 2\text{Si}$ 置換でphlogopiteから導いた $\text{K}_2\text{R}^{2+}_{5.5}\text{Ti}_{0.5}$

$\text{Si}_5\text{Al}_3\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ を端成分とした(但し、 $\text{R}^{2+} = \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}$)。Guidotti *et al.* (1977)も同じ傾向を確認しているが、端成分の提案は行なわなかった。Pattison (1987)も同じく(Al+Ti)とSiの負の相関を記載している。一方、Holdaway *et al.* (1988)は6配位元素の総数とTiとの負の相関から八面体サイトの空席を含む、 $\text{Ti} + \square^{\text{VI}} = 2(\text{Fe}, \text{Mg})$ の置換がTiを考慮した黒雲母の端成分を導くと考え、phlogopiteにこの置換を施した $\text{K}_2\square_2\text{R}^{2+}_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ を端成分として提案した。この端成分はDymek (1983)がグリーンランド西部のグラニュライト相の広い組成範囲の岩石(泥質岩、準泥質岩、塩基性岩)中の黒雲母にみられる、Tiの増加に伴う最も主要な置換から求めた端成分である。このようにTiの増加に伴ってみられる元素の挙動、それから得られる端成分の組成についての研究者間での不一致は、Guidotti (1984)が指摘するように広い組成範囲の黒雲母に多くの置換が関与しているためと考えられる。固溶体の組成を記述するためには、必ずしも端成分を決めなくてもよいが、鉱物間の化学反応を扱うには端成分を定義した方が便利である。この端成分の組成の指定は結晶化学的に可能な範囲で任意であるが、その端成分で表現される組成空間

* 京都大学理学部地質学鉱物学教室
〒606 京都市左京区北白川追分町

(平成2年5月28日受付
平成2年6月18日受理)

の中に全ての天然の黒雲母が含まれることが必要な条件である。

現在、著者が山口県柳井地域で研究している領家変成岩類の黒雲母には、従来から提案されている端成分を用いては適切に表現できないものが存在する。そこで、Tiを含む黒雲母にみられる置換を考慮して、適切と思われる端成分について考察する。

II. 黒雲母の組成

筆者の研究対象は、山口県柳井地域に分布する領家変成岩類の泥質岩、及び珪質岩である。この地域は泥質岩、及び珪質岩の鉱物共生から5つの帯に変成分帯されている。即ち、緑泥石帯、緑泥石-黒雲母帯、黒雲母帯、堇青石帯、珪線石帯である。黒雲母はのうち緑泥石帯を除く全ての帯に広く出現する。黒雲母の分析には京都大学理学部のエネルギー分散型X線分析装置(日立 S550+Kevex 8000 μ)を用いた。今回分析した全ての試料には石墨が含まれ、その多くにイルメナイトが存在することから、 f_o はあまり高くないと考えられるので、分析した Fe は2価として扱う。

得られた黒雲母の分析の Ti 含有量を薄片ごとに変成度の低い方から並べて Fig. 1 に示す。変成度の上昇に伴ない、Ti の最大値も増加する傾向にあり、これは従来の記載に調和的である(例えば、Guidotti; 1984)。しかし、この図に示されるように、一枚の薄片の中でも Ti 含有量に大きな変動の見られるものがある。

Ti を含まない黒雲母を (phlogopite-annite)-eastonite-siderophyllite)-muscovite の5つの端成分で表示すると、Ti を含む黒雲母は上記の端成分で表現される空間に、Ti 含有量に相当する Ti-biotite 端成分を加えて表現される。Ti は四面体サイトに入るという考えもある(例えば、Farmer and Boettcher, 1981)。また、Whitney and McLelland (1983) の記載した $TiO_2 = 9.5 \text{ wt\%}$ という黒雲母は、四面体サイトに Ti が入らないと説明がつかない。しかし、通常の黒雲母ではたとえ Ti の一部が四面体サイトに入っているとしても、その量の見積もりは困難であり、多分あまり著しくない。また、 $Ti^{IV}Al^{VI}Al^{IV}$ と $Al^{VI}_2Ti^{IV}$ は同じ化学組成であるので分析値だけでは Ti が、どのサイトに入っているか決められない。

柳井地域の領家変成岩類の黒雲母の組成を記述するために、まず従来から提案されている端成分を用いてみる。前述したように、Oki (1961), Dymek (1983) 及び Holdaway *et al.* (1988) が端成分を提案している。Oki (1961) は4配位元素と6配位元素の濃度を記述す

るために4つの端成分を用いている；

Oki (1961) の計算法では、過剰の Ti はルチルとして表現されており、多量の Ti を含む組成の定量的な表現ができない。そのため、 $TiO_2 = 3 \text{ wt\%}$ 以上の黒雲母の表現がしばしば困難である。

一方、Holdaway *et al.* (1988) の端成分は、A サイトの空席と考慮して、

の5つを含んでいる(Holdaway *et al.* (1988) は、Ba-biotite と Na-phlogopite である wonesite も端成分として挙げているが、Ba は微量であるので今回の議論には用いない。また、wonesite 成分は phlogopite 成分として扱う)。Dymek (1983) は上記の5つに Fe^{2+} -biotite を加えた空間を用いている。この空間では、A サイトが2を越え、talc 成分が負になるものを除くと、大部分の黒雲母の組成を表現できるが、柳井地域の黒雲母の組成の一部、及び Guidotti *et al.* (1975, 1977) の記載した Appalachia 帯、Maine 地域の黒雲母の組成の一部は、muscovite 成分が負の値をもつ。

Oki (1961) の端成分が黒雲母の組成を適切に表現できない原因として、phlogopite からの eastonite, Ti-biotite への置換の量が少ないことが挙げられる。そこで、置換の量をそれぞれ2, 4倍して、

の組成を用いて検討したが、上記の分析値に対して、やはり一部の黒雲母は eastonite 成分が負の値をもつ。

このことは、領家変成岩中のいくつかの黒雲母が、彼らの定めた Ti に富み得る黒雲母によって定義された組成空間の外にあることを意味する。そこで調査地域の黒雲母中の Ti の増加に相関をもつ元素を求め、結晶構造上最も Ti に富み得る黒雲母の化学組成を端成分とする検討を行なった。

III. Ti 黒雲母端成分

Fig. 1 に示される Ti 変動のうち、特に広い変動の見られる試料(YCH3)は、葦青石帯の泥質岩中の黒雲母で、O=22 とした時に Ti 含有量は 0.16 から 0.52 まですで大きく変化している。これらの測定値の一部にはザクロ石の包有物、あるいはザクロ石を置換した脈状の黒雲母も含まれるが、多くはマトリクスの黒雲母である。そして、縁辺部に向かって Mn の増加する、逆累帯構造を示すザクロ石に向かって、黒雲母の Ti 含有量が減少する。その成因については別に詳しく議論するが、この一枚の薄片中の黒雲母の測定値を用いて Ti

に富む黒雲母にみられる置換を検討する。

黒雲母の結晶構造のサイトごとに Ti と相関をもつ元素を検討する。Fig. 2 に Ti の変動に対して、各元素の量を示した。この図からわかるように Ti の変動に対して Si はほぼ一定で、Oki (1961) や Guidotti *et al.* (1977) の指摘した、負の相関はみられない。A サイトに入る元素である K, Ca, Na の総和はばらつくが、Ti の変動とは明瞭な相関をもたない。MnO は 0.25 wt% 以下で、Fe/(Fe+Mg) 比は薄片の中ではほぼ一定である。更に、Fe, Mg, Mn の総和 (=R²⁺) と Ti の変動には負の相関が見られる。Al^{VI} は Ti と明らかに負の相関をもつ。また、八面体サイトに入る元素の総和と

Fig. 1. Ti content of biotite from pelitic and siliceous rocks in the Yanai district of the Ryoke metamorphic belt, based on 22 oxygens. Abbreviations: Chl-Bt, chlorite-biotite zone; Bt, biotite zone; Crd, cordierite zone; Sil, sillimanite zone.

Fig. 2. Plot of each element vs. Ti per 22-oxygen formula unit for biotite from one thin section in the cordierite zone (sample no. YCH3). Note that $Al^{VI} = Si + Al - 8$.

Table 1. Calculation of endmember properties for representative analyses of biotite from the study area

sample no.	YEB3-Bt3	YCC9-Bt2	YCA1-Bt8	YBD10-Bt7	YAD12-Bt11	YCB8-Bt10	YCH3-Bt5	YCH3-Bt8	YCH3-Bt9	YFC7a-Bt14
zone	Chl-Bt	Bt	Crd	Crd	Crd	Crd	Crd	Crd	Crd	Sil
Si	5.4841	5.4504	5.4505	5.4524	5.4981	5.4116	5.4130	5.4400	5.4652	5.4377
Al	3.4531	3.6296	3.4741	3.5423	3.3537	3.4844	3.4664	3.4256	3.5111	3.6884
Al(IV)	2.5159	2.5496	2.5495	2.5476	2.5019	2.5884	2.5870	2.5600	2.5348	2.5623
Al(VI)	0.9372	1.0800	0.9246	0.9947	0.8518	0.8960	0.8794	0.8656	0.9763	1.1261
Ti	0.2905	0.1540	0.2757	0.4203	0.2961	0.5390	0.4875	0.5141	0.3009	0.2909
Fe	2.4089	2.5250	2.5854	2.5733	2.1665	2.6811	2.4415	2.3801	2.5787	2.4253
Mn	0.1043	0.0188	0.1237	0.0164	0.1156	0.0180	0.0326	0.0158	0.0151	0.0610
Mg	1.8616	1.9136	1.6698	1.4436	2.1633	1.2137	1.5693	1.6118	1.6712	1.6006
()VI	0.3975	0.3086	0.4208	0.5517	0.4067	0.6522	0.5897	0.6126	0.4578	0.4961
K	1.7731	1.7041	1.8483	1.7604	1.8248	1.8317	1.8566	1.8555	1.8296	1.8055
Ca	0.0000	0.0000	0.0067	0.0000	0.0047	0.0107	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Na	0.0198	0.0748	0.0534	0.0549	0.0370	0.0659	0.0554	0.0357	0.0427	0.0410
()XII	0.2071	0.2211	0.0916	0.1847	0.1335	0.0917	0.0880	0.1088	0.1277	0.1535
Fe+Mg+Mn	4.3748	4.4574	4.3789	4.0333	4.4454	3.9128	4.0434	4.0077	4.2650	4.0869
Fe/(Fe+Mg)	0.5641	0.5689	0.6076	0.6406	0.5004	0.6884	0.6087	0.5962	0.6068	0.6024
K+Na+Ca	1.7929	1.7789	1.9084	1.8153	1.8665	1.9083	1.9120	1.8912	1.8723	1.8465
Endmember										
Talc	10.35	11.05	4.58	9.24	6.68	4.59	4.40	5.44	6.39	7.68
Ti-Bt	14.52	7.70	13.79	21.02	14.81	26.97	24.38	25.71	15.05	14.55
East	21.62	30.83	18.28	15.60	16.97	7.06	9.37	7.74	18.08	21.25
Phl	40.88	38.83	49.36	37.08	48.72	42.49	44.55	43.35	45.12	39.00
Ms	12.62	11.58	13.99	17.07	12.82	18.89	17.30	17.77	15.37	17.53
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

The abbreviations are the same as in Fig. 1.

Tiにも負の相関がみられる。これはTiの置換に八面体サイトの空席が関与していることを示唆する。

Tiに対する R^{2+} の負の相関、八面体サイトの空席の関与はHoldaway *et al.* (1988)の置換で説明できるが、更に、 Al^{VI} との関係を含めると考えられる置換は、電価のバランスを考慮すると次のようになる。

この置換は従来から指摘されている3つの置換を合成したものに一致する。即ち、

となる。ここで置換の表記法はThompson (1982)に従った。つまり、領家変成岩類の黒雲母のTiに関する置換を説明するためにはOki (1961)とHoldaway *et al.* (1988)の2つのTi-biotite端成分を考えなければいけない。Oki (1961)のTi-biotite (=Ok)とHoldaway *et al.* (1988)のTi-biotite (=Hd)の間には、

の関係が成り立つので、いずれかを端成分としても、2つとも端成分としても、それは端成分のとり方としては許されるが、実用的には端成分の数は少ない方がよい。Tiに関して、(1)式の左辺の置換のみを用いて端成分とするとTiに対して1つの端成分が対応し、少ない数の端成分を用いて黒雲母の化学組成を表現できる。eastoniteに榎井領家変成岩中の黒雲母から考えられたこの置換を施した組成、つまり

を端成分とすると1つの端成分でTi含有量を扱える。この組成はphlogopiteからは $Ti_2 \square^{VI} Al^{IV}_2 R^{2+}_{-2} Si_{-2}$ の置換を施した組成である。

従って、Holdaway *et al.* (1988)の提案した端成分のうち、Ti-biotiteのみを上記の組成に置き換えた5つの組成を端成分とし、黒雲母の組成を表現するのが適当であると考えられる。各端成分の量比の計算は、Aサイトの空席をtalcとし、Tiは全てTi-biotiteに充てること以外はOki (1961)の手法に従った。この方法では、 Ti^{IV} を除くと端成分量比は計算順序に依らない。調査地域の黒雲母の分析値159個のうち、この端成分 (=Ik)を用いた空間で4個はmuscovite成分が

負となるが、それ以外は全ての成分が正の値として表現される。代表的な分析値についての計算をTable 1に示す。Holdaway *et al.* (1988)の端成分 (=Hd)では筆者の分析値のうち、7個がmuscovite成分が負になる。Oki (1961)のeastonite, Ti-biotiteについての置換をそれぞれ2, 4倍した端成分 (=Ok)を用いてみると同じデータについて39個が負のeastonite成分を、3個が負のmuscovite成分をもつ。

また、Holdaway *et al.* (1988)のMaine地域の40個のデータを表現すると、Ikでは1個が、Hdでは7個がmuscovite成分が負になり、Okでは3個が、負のeastonite成分をもつ。更に、Guidotti *et al.* (1975, 1977)のMaine地域の37個のデータはIkで全て正の値を示すが、Hdでは9個がmuscovite成分が負になり、Okでは4個がeastonite成分が負になる。即ち、これらの黒雲母の組成を最も適切に表現し得る空間は今回提案したTi-biotiteを端成分とする空間である。

更に、Schreyer *et al.* (1980)が天然の試料から、Robert (1976)が合成実験から、phlogopiteに対するTiの溶解度が低いことを指摘している。このことから、phlogopiteに対して、Tiの増加する置換を施したOki (1961), Dymek (1983), Holdaway *et al.* (1988)の提案したTi-biotite端成分の組成は、実在する組成でない可能性がある。但し、Whitney and McLelland (1983)はAdirondack地域の変成ガブロからTi含有量の高いphlogopiteを記載しているが、その中で TiO_2 が9.5 wt%を越える組成はOki (1961)やHoldaway *et al.* (1988)の端成分系では、muscovite成分が、25%も負の値となるのに対し、今回の端成分系では、eastonite成分が7%負になるに過ぎない。

以上のことから、Tiを含む黒雲母の組成を適切に表現できる端成分として、今回提案した組成は妥当であると考えられる。

謝 辞 本研究を進めるにあたり、京都大学理学部地質学鉱物学教室、坂野昇平教授には、終始討論して頂いた。弘前大学理学部地球科学教室、柴正敏講師、川村淳氏には未公表のデータを頂いた。以上の方々から感謝する。

文 献

Dymek, R.F. (1983), Titanium, aluminum and inter-layer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland. *Amer. Mineral.*, 68, 880-899.

- Farmer, G.L. and Boettcher, A.L. (1981), Petrologic and crystal-chemical significance of some deep-seated phlogopites. *Amer. Mineral.*, **66**, 1154-1163.
- Guidotti, C.V. (1984), Micas in metamorphic rocks. *Rev. Mineral., Mineral. Soc. Amer.*, **13**, 357-468.
- Guidotti, C.V., Cheney, J.T. and Conatore, P.D. (1975), Interrelationship between Mg/Fe ratio and octahedral Al content in biotite. *Amer. Mineral.*, **60**, 849-853.
- Guidotti, C.V., Cheney, J.T. and Guggenheim, S. (1977), Distribution of titanium between coexisting muscovite and biotite in pelitic schists from northwestern Maine. *Amer. Mineral.*, **62**, 438-448.
- Holdaway, M.J., Dutrow, B.L. and Hinton, R.W. (1988), Devonian and Carboniferous metamorphism in west-central Maine: The muscovite-almandine geobarometer and the staurolite problem revisited. *Amer. Mineral.*, **73**, 20-47.
- Ōki, Y. (1961), Biotites in metamorphic rocks. *Japan. J. Geol. Geograp.*, **32**, 497-506.
- Pattison, D.R. (1987), Variations in $Mg/(Mg+Fe)$, F and $(Fe, Mg) Si=2Al$ in pelitic minerals in the Ballachulish thermal aureole, Scotland. *Amer. Mineral.*, **72**, 255-272.
- Robert, J.L. (1976), Titanium solubility in synthetic phlogopite solid solutions. *Chem. Geol.*, **17**, 213-227.
- Schreyer, W., Abraham, K. and Kulke, H. (1980), Natural sodium phlogopite coexisting with potassium phlogopite and sodian aluminian talc in metamorphic evaporite sequence from Derrag, Tell Atlas, Algeria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **74**, 223-233.
- Thompson, J.B. (1982), Composition space: An algebraic and geometric approach. *Rev. Mineral., Mineral. Soc. Amer.*, **10**, 1-32.
- Whitney, P.R. and McLelland, J.M. (1983), Origin of biotite-hornblende-garnet coronas between oxides and plagioclase in olivine metagabbros, Adirondack region, New York. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **82**, 34-41.