明神島および睦月島に見られる Al 質スカルンに産する titanian esseneitic diopside

The titanian esseneitic diopside in Al-skarn from Myojin and
Mutsuki islands in Seto Inland Sea, Japan

西尾 大輔 (Daisuke NISHIO)*

皆川 鉄雄 (Tetsuo MINAKAWA)**

The reinvestigation of so-called titanian fassaite from Myojin island, Seto Inland Sea of Japan, has revealed that the minerals are titanian-esseneitic-diopside by chemistry. The diopsides with similar chemical compositions were found in Mutsuki island.

These diopsides occur as dark crystalline aggregates of nodule in saccharoidal limestone. The dark fragments in this area are recrystallized skarns, which underwent Al-Ti-Fe concentration composed of titanian esseneitic diopside, potassic-magnesiosadanagaite, hercynite, ilmenite, and aluminian titanite, as accessory phlogopite, apatite, and perovskite. These minerals almost all are rich in Ca-Al-Ti-Fe.

The electron microprobe analysis shows that the diopsides in this area have high Al_2O_3 , TiO_2 and Fe_2O_3 contents. $\text{Al} \geq 0.894$, $\text{Ti} \geq 0.183$, and $\text{Fe}^{3+} \geq 0.276$ on the basis of $\text{O}=6$ and total cations=4. The diopsides have high molecule contents of esseneite, Ti-Tschermaks, and Ca-Tschermaks diopsides.

It is suggested that occurrence of the titanian esseneitic diopsides rock from Myojin and Mutsuki islands are from the sediment such as laterite or terra rossa, which is rich in the Al, Ti, and Fe, through the metamorphism with high temperature which is 600°C or more.

Keywords: Esseneite, Diopside, Skarn, Seto Inland Sea, Myojin island, Mutsuki island

I. はじめに

西南日本内帯に属する瀬戸内中部諸島には石灰岩からドロマイト質石灰岩をとまなう領家変成岩類が分布しており、それら石灰質岩は暗黒色団塊を胚胎していることがある。このような暗色団塊は、一般に Al に富む特殊な鉱物組み合わせせからなり、弓削島・明神島からはカリ苦土定永閃石、カリ定永閃石が新鉱物として見出されている (Shimazaki *et al.*, 1984)。小大下島では暗色団塊自体が主にコランダム・ヘルシナイト・チタン鉄鉱からなるエメリーが報告されている (宮久ら, 1976)。明神島においては、暗色団塊に産する単斜輝石が古くから注目され研究されてきた。はじめ Sato (1926) により “mangan titani pyroxene” と報告されてから、吉村 (1952) によりシェファール輝石, Kuno (1960) により titaniferous pyroxene, 野村 (1972) によりマ

ンガンチタン輝石とされ、これらの説を経て現在では宮久ら (1980) により titanian fassaite とされており、その後 Shimazaki *et al.* (1984) はカリ苦土定永閃石の共生鉱物として Al に富み (Al_2O_3 18.6 wt.%), Fe の一部が Fe^{3+} の titanian fassaite を報告しているが、詳細は不明である。以上のような研究が現在までに行われているが、Ti, Al に富む単斜輝石の全容解明には至っていない。

ファッサ輝石 (fassaite) は現在の輝石分類 (Morimoto *et al.*, 1988) では透輝石に分類されるが、一時は独立種として扱われており、Deer *et al.* (1978) によるとチェルマック置換が進んだ透輝石で、 $\text{O}=6$ としたときに $\text{Si} < 1.75$ のものを指す。天然のファッサ輝石は日本では、アルカリ火成岩 (例えば坂口・永尾, 1995), スカルン (例えば佐脇, 1988) などから報告されており、また、海外ではノーライト中のゼノリスホルンフェルス (例えば Dixon and Ken-

(平成 14 年 10 月 10 日受付, 平成 15 年 3 月 24 日受理)

*愛媛大学理工学研究科生物地球圏科学専攻, 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

**愛媛大学理学部地球科学教室, 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

*Institute of Biology and Earth Science, Petrology and Economic Geology, Graduate school of Science-And-Engineering, Ehime University, Bunkyo-cho 2-5, Matsuyama City, Ehime 790-8577, Japan E-mail: d-nisio@sci.ehime-u.ac.jp

**Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Ehime University, Bunkyo-cho 2-5, Matsuyama City, Ehime 790-8577, Japan E-mail: minagawa@sci.ehime-u.ac.jp

Fig. 1. Location map of Myojin and Mutsuki islands in Seto Inland Sea.

nedy, 1933) やエクロジャイト (例えば Lovering and White, 1969) などからも産出している。その他、隕石 (例えば Dowty and Clark, 1973) からは Ti^{3+} に富むファッサ輝石が報告されている。また、合成実験において、ファッサ輝石はアルカリ岩中の輝石の結晶経路を追ううえで重要視されている (例えば赤坂・大沼, 1982)。

今回、筆者らは明神島石灰岩の再調査、いわゆる titanian fassaite の鉱物学的再検討を行ったところ、一部の単斜輝石中の Fe は常に $Fe^{3+} > Fe^{2+}$ であり (Table 4, 4-9), 単斜輝石は Ti, Al にも富むことから titanian esseneitic diopside といえること、また、その産状、化学的特徴を明らかにした。さらに、今回新たに睦月島のスカルン帯からも、石灰岩に胚胎される暗黒色のレンズ中に同様の単斜輝石を見出した。本論文ではこれら titanian esseneitic diopside の産状、及び化学組成、成因について考察する。

II. 地質概説

愛媛県越智郡宮窪町にある明神島は、四つの小島から成る四阪諸島の一島であり、今治市の北西約 20 km に位置しており領家帯に属する。島全体が主に領家変成岩類と花崗閃緑岩から成っている。変成岩は泥質～砂質起源の雲母片岩～片状ホルンフェルス、塩基性起源の斜長石角閃片岩や花崗片麻岩、それを貫く片状～塊状の花崗閃緑岩類で構成されており、ところどころ閃長岩脈がそれらを貫いてい

る。とくに片岩～片麻岩中には数 m 程度の小規模石灰岩～ドロマイトが点在している。また、忽那七島の一島である睦月島は松山市の北西 15 km に位置し、広島花崗岩及び領家変成岩から成る。変成岩は花崗岩による接触変成を被っており、接触部では片状組織からホルンフェルス組織へと変化している。今回検討したスカルン帯は北部海岸の花崗岩との接触部に存在し、強い接触変成作用を被っている (Fig. 1)。

III. Titanian esseneitic diopside の産状

明神島及び睦月島産 titanian esseneitic diopside および類似の単斜輝石は、接触変成を受けた石灰岩中に胚胎される暗黒色～暗紫黒色団塊の主要構成鉱物の一つとして見出された。以下に明神島、睦月島における titanian esseneitic diopside の産状、共生鉱物の特徴を記載する。

1. 明神島

暗色を示し titanian esseneitic diopside を含む団塊は島北岸の石灰岩に胚胎されている。団塊には様々なサイズ・形状があり、通常数 cm～数 10 cm の脈状やレンズ状を示すが、それらが破碎されたような形状を示すものもあり、その隙間を石灰岩が埋めている。石灰岩は片岩や片状ホルンフェルスに挟まれるように存在しており、それに胚胎される暗色団塊も全体的な配列は堆積構造と調和的である。多くは再結晶スカルンとなっており、石灰岩との境界も

シャープで、周囲の石灰岩との反応縁もほとんど認められない。しかしながら、閃長岩に貫かれた場合、暗色団塊は透輝石-灰ばん石榴石、透輝石-珪灰石によって交代され、中心部から外縁部に向け紫色単斜輝石帯-透輝石帯-灰ばん石榴石帯の带状配列が認められる。

暗色団塊は構成鉱物やその量比に基づいて標識的に4タイプに分けられる。

(a) 単斜輝石タイプ

暗紫色の緻密質レンズであり、自形～半自形、0.1 mm 大の淡紫色単斜輝石が大半を占め少量の濃緑色スピネル、淡緑褐色角閃石、二次的な産状を成す褐色ベスプ石、磁硫鉄鉱から成る。閃長岩に貫かれている場合が多く、周囲に交代性スカルンが伴われる。単斜輝石とスピネルは密接に共生している。

(b) 単斜輝石・角閃石タイプ

緑黒色の緻密質レンズであり、ほぼ等量の濃紫色単斜輝石と黒緑色角閃石から成る。やや粗粒であり、0.5 mm 以下で自形～半自形、少量のスピネル、チタン鉄鉱、チタン石、雲母、長石、斜灰簾石、ベスプ石などを伴う。スピネルは粒径が小さくなり、単斜輝石や角閃石のインクルージョンとしても見出されるほか、部分的にチタン石を密接に伴い濃集している。

(c) 角閃石タイプ

緑黒色のやや粗粒なレンズであり、全体的にはほぼ角閃石から成る。レンズの中心から外縁部に向かって若干の鉱物組み合わせの変化が認められる。中心部では0.3 mm 大の自形～半自形の角閃石、少量のスピネル、ベスプ石、チタン鉄鉱、チタン石からなる。外縁部に向かって単斜輝石、チタン石が増加し、角閃石、チタン鉄鉱は減少する。石灰岩との境界部では1～数 mm 以上の単斜輝石の自形結晶が認められる。粗大単斜輝石中には角閃石、スピネル、チタン石、長石、斜灰簾石が包有されている。

(d) 雲母タイプ

単斜輝石・角閃石は認められず、雲母、緑泥石、石英、長石、チタン石、チタン鉄鉱などから成る。このタイプは単体で暗色団塊を形成する場合もあるが、主な産状は上記暗色団塊に付随して見出される。

以上の特徴的な鉱物共生を持つ暗色団塊は、露頭東から西に向かって(a)→(b)→(c)→(d)となる傾向が見られる。いずれも少量の磁鉄鉱、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱などの金属鉱物や燐灰石を含有し、灰チタン石、かんらん石も確認された。

Table 1 に暗色団塊構成鉱物一覧および Figure 2 に暗色団塊の顕微鏡写真を示す。暗色団塊を構成する鉱物のほとんどはグラノブラスチック組織を示す。

titanian esseneitic diopside が含有される暗色レンズのバルク組成を Table 2 に示す。バルク組成は UNIQUNT ソフトを使用し、PHILIPS 社製 PW2400 型蛍光 X 線分析装置 (Rh 対陰極管球) で得られた微量元素を無視した値を、主要元素の Total が 100 wt.% となるように再計算を行った。最もエッセン輝石成分に富む単斜輝石が確認されたの

Table 1. The constituent minerals of the dark fragments from Myojin island

Mineral	Frequency
Pyrite	++
Pyrrhotite	+
Hercynite	+++
Magnetite	++
Ilmenite	+++
Perovskite	+
Apatite	++
Quartz	+
Olivine	+
Titanian esseneitic diopside	++
Titanian aluminian diopside	+++
Potassicpargasite	+++
Pargasite	+
Potassic-magnesiosadanagaite	+++
Aluminian titanite	+++
Titanian vesuvianite	+++
Clinocllore	+
Clinozoisite	+
Phlogopite	++
Biotite	++
Clintonite	++
Anorthite	++
Orthoclase	+

+++ , abundant; ++ , common; + , rare.

は単斜輝石・角閃石タイプの暗色団塊であり、そのバルク組成は主要構成鉱物である単斜輝石・角閃石の組成を反映しつつも、 SiO_2 が極端に低く、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 が高い特徴を持つ。

2. 睦月島

暗色団塊を胚胎する石灰岩は最北西端の海岸に位置し、広島型花崗岩との接触部に存在する。かつて肥料用に採石された跡地であり、試料の大半は放置された石灰岩塊から採集した。暗色団塊は厚さ 10 cm 以下の層状～レンズ状をなし、露頭では明神島と同様に堆積構造と調和的である。構成鉱物は単斜輝石、角閃石、スピネルの他に、ベスプ石、クリントン石、チタン石、チタン鉄鉱、金雲母、灰長石から成り、レンズごとに鉱物組み合わせが大きく異なる。いずれも粒径 0.5 mm 以下で自形～半自形もしくは他形を示している。また、暗色岩と石灰岩との境界付近には塊状のベスプ石を生じており、細脈状に暗色レンズを貫いているものも確認された。

IV. Titanian esseneitic diopside の X 線粉末回折実験

単斜輝石・角閃石タイプに生成している最もエッセン輝石成分の多い titanian esseneitic diopside (Table 4, No. 4) の試料を用い X 線粉末回折実験 (Fe 管球) を行った。Table 3 に titanian esseneitic diopside の X 線反射を示す。

Fig. 2. Photomicrographs of the recrystallized skarn from Myojin and Mutsuki islands.

A, B: Myojin island (the clinopyroxene-amphibole type). C, D: Mutsuki island. Cpx: titanian esseneitic diopside and similar Al-Ti-Fe³⁺-rich diopside. Am: potassic-magnesiosadanagaite. Hc: hercynite. Vse: vesuvianite. Scale bars are 0.5 mm long.

Table 2. Bulk chemical composition of the dark fragment including the titanian esseneitic diopside

	obs	cal
SiO ₂	28.7	28.97
TiO ₂	8.2	8.28
Al ₂ O ₃	20.1	20.29
Fe ₂ O ₃ ※	17.2	17.36
ZnO	0.23	0.23
MnO	0.089	0.09
MgO	3.97	4.01
CaO	16.0	16.15
Na ₂ O	0.33	0.33
K ₂ O	1.54	1.55
P ₂ O ₅	0.72	0.73
S	2.02	2.02
Total	99.10	100

※ total Fe as Fe₂O₃

JCPDS40-496: $a=9.79$, $b=8.82$, $c=5.37\text{\AA}$, $\beta=105.8^\circ$ (Cosca and Peacor, 1987) を参考にして指数付けを行い, $a=9.721(8)$, $b=8.842(5)$, $c=5.330(6)\text{\AA}$, $\beta=105.48^\circ(4)$ の格子定数を得た。宮久ら (1980) が報告したエッセン輝石成分の低い titanian fassaite の格子定数は $a=9.735$, $b=8.898$, $c=5.254\text{\AA}$, $\beta=105.82^\circ$ であり, 赤坂・大沼 (1982) が報告した透輝石-エッセン輝石固溶体におけるエッセン輝石成分の増加に伴う格子定数の変化に対して調和的な結果を得た。

V. Titanian esseneitic diopside および共生鉱物の化学組成

日本電子製 JSM-5400 を使用し, ZAF 法により, 暗色団塊主要構成鉱物の EPMA 分析を行った。単斜輝石は, 酸素数 6 に対して陽イオン数 4 となるように Fe²⁺, Fe³⁺ 値を見積もった。また, 単斜輝石以外の鉱物, 引用文献中の化学組成については理想酸素数, 陽イオン数から Fe²⁺, Fe³⁺ 値を見積もった。Table 4 に明神島, 睦月島それぞれに産する単斜輝石の分析値および固溶成分比を, Table 5 に明神島における単斜輝石と共存する鉱物の代表的な化学組成を示

Table 3. X-ray powder-diffraction data for titanian esseneitic diopside

h	k	l	titanian esseneitic diopside			JCPDS(40-496)	
			d _{obs} ($\text{\AA}$)	d _{calc} ($\text{\AA}$)	I/I ₀	d($\text{\AA}$)	I/I ₀
1	1	0	6.45	6.430	12	6.450	10
2	0	0	4.70	4.684	17	4.710	5
1	1	-1	4.42	4.428	20	4.430	2
1	1	1		3.696		3.720	2
2	2	0	3.22	3.215	44	3.214	20
2	2	-1	2.99	2.982	100	3.000	100
3	1	0	2.95	2.944	78	2.960	60
3	1	-1	2.90	2.887	31	2.909	20
1	1	-2		2.551		2.576	30
1	3	-1	2.55	2.554	79	2.554	40
2	2	1	2.52	2.525	54	2.526	70
3	1	1	2.31	2.315	22	2.322	10
1	1	2	2.24	2.247	24	2.252	10
3	3	0	2.14	2.143	35	2.147	5
3	3	-1	2.12	2.121	33	2.125	20
4	2	-1		2.099		2.110	15
4	0	-2	2.02	2.019	26	2.031	20
1	3	-2	1.976	1.976	7	1.980	10
1	5	0	1.737	1.737	31	1.734	20
-3	1	3		1.674		1.686	5
-2	4	2	1.672	1.672	10	1.677	2
-2	2	3		1.641		1.650	5
-4	4	1	1.621	1.621	20	1.627	10
4	4	0	1.608	1.607	12	1.612	7
4	0	2	1.540	1.538	9	1.545	30
5	3	1	1.423	1.423	14	1.430	25
1	5	2	1.409	1.407	6	1.409	20

Table 4. Chemical compositions of the clinopyroxenes from Myojin and Mutsuki islands

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	38.99	45.75	52.18	34.21	34.80	32.81	36.56	36.23	36.55	37.23	39.32	39.20
TiO ₂	5.55	2.54	0.33	4.80	5.02	6.35	5.07	5.68	5.14	6.41	5.87	6.03
Al ₂ O ₃	13.61	7.45	1.89	19.10	19.38	19.87	16.03	15.83	16.37	13.76	12.13	13.64
Fe ₂ O ₃ [※]	6.36	5.01	4.48	9.71	10.14	8.92	9.16	9.40	9.48	7.63	6.11	6.41
MnO	0.32	0.12	0.00	-	-	-	-	0.36	-	0.44	-	0.12
MgO	9.25	13.01	15.36	5.75	5.79	5.55	7.05	6.63	6.59	9.26	10.21	9.54
CaO	25.56	25.94	25.78	26.39	26.37	26.17	25.81	25.70	25.60	25.61	26.49	25.86
Na ₂ O	0.17	-	-	0.39	0.36	0.34	0.47	0.27	0.42	0.48	0.20	0.10
Total	99.81	99.82	100.02	100.35	101.86	100.01	100.15	100.10	100.15	100.82	100.33	100.90
Si	1.473	1.702	1.919	1.301	1.305	1.254	1.389	1.384	1.391	1.400	1.476	1.465
Al ^{IV}	0.526	0.298	0.081	0.699	0.695	0.746	0.611	0.614	0.608	0.601	0.524	0.534
Al ^{VI}	0.080	0.028	0.001	0.156	0.162	0.148	0.107	0.100	0.128	0.007	0.012	0.068
Ti	0.158	0.071	0.009	0.137	0.142	0.183	0.145	0.163	0.147	0.181	0.166	0.170
Fe ³⁺	0.141	0.127	0.054	0.276	0.275	0.256	0.247	0.204	0.213	0.210	0.170	0.131
Fe ²⁺	0.044	0.015	0.078	-	0.012	-	0.016	0.074	0.065	-	-	0.055
Mn	0.010	0.004	0.000	-	-	-	-	0.012	-	0.014	-	0.004
Mg	0.521	0.721	0.842	0.326	0.324	0.316	0.399	0.378	0.374	0.519	0.571	0.532
Ca	1.035	1.034	1.016	1.075	1.060	1.071	1.051	1.052	1.044	1.032	1.066	1.036
Na	0.012	-	-	0.029	0.026	0.025	0.035	0.020	0.031	0.035	0.015	0.007
Di	54.60	74.64	85.55	36.41	35.39	34.99	43.64	40.61	40.35	55.70	62.16	55.46
Hd	4.66	1.58	7.92	-	1.34	-	1.79	7.90	7.00	-	-	5.71
Es	13.44	13.09	5.46	27.58	27.20	25.59	23.22	19.81	19.65	18.79	16.91	12.93
CaTs	8.39	2.94	0.14	17.45	17.72	16.42	11.74	10.71	13.77	0.80	1.31	7.06
TiTs	16.53	7.35	0.93	15.34	15.48	20.21	15.84	17.56	15.88	19.46	18.03	17.69
Ae	1.31	-	-	3.21	2.86	2.79	3.78	2.15	3.34	3.76	1.58	0.76
Jh	1.07	0.39	0.00	-	-	-	-	1.25	-	1.50	-	0.40

※ total Fe as Fe₂O₃ (Fe³⁺/Fe²⁺ ratios are calculated with adjustment based on cations=4 and O=6). 1-9: Myojin island, 10-12: Mutsuki island, 1-3: clinopyroxene type, 4-6: clinopyroxene-amphibole type, 7-9: amphibole type. Di, Diopside (CaMgSi₂O₆); Hd, Hedenbergite (CaFe²⁺Si₂O₆); Es, Esseneite (CaFe³⁺Al^{IV}SiO₆); CaTs, Ca-Tschermaks Molecule (CaAl^{VI}Al^{IV}SiO₆); TiTs, Ti-Tschermaks Molecule (CaTiAl^{IV}SiO₆); Ae, Aegirine (NaFe³⁺Si₂O₆); Jh, Johannsenite (CaMn²⁺Si₂O₆).

す。

1. 単斜輝石

明神島及び睦月島産紫褐色単斜輝石は、特徴的な鉱物組み合わせを持つ各暗色団塊によって幅広い化学組成を有することが分かった。Ca 量は O=6 に対しほぼ 1 の値を持つ Ca-単斜輝石であるが、Al は最大 0.894 以上、Ti は最大 0.183 以上、Fe³⁺ は最大 0.276 以上の特異な組成を持つ。固溶成分は透輝石 (Di): CaMgSi₂O₆, ヘデン輝石 (Hd): CaFe²⁺Si₂O₆, エッセン輝石 (Es): CaFe³⁺Al^{IV}SiO₆, Ca チェルマック置換体 (CaTs): CaAl^{VI}Al^{IV}SiO₆, Ti チェルマック置換体 (TiTs): CaTiAl^{IV}SiO₆ と少量のエジリン (Ae): NaFe³⁺Si₂O₆, ヨハンセン輝石 (Jh): CaMnSi₂O₆ である。このような固溶関係を考察するために Al^{IV}-Ti, Al^{IV}-Fe³⁺, および Al^{IV}-Al^{VI} の相関を Figure 3 に示す。図から判断されるように、これらには正の相関が認められる。Al^{IV} が 0.5 を越えると Ti は一定となり、TiTs 成分の固溶限界を示している。しかしながら、Fe³⁺, Al^{VI} は直線的に増加して

おり、Es, CaTs 成分の固溶が増加する傾向が認められる。また、睦月島産単斜輝石においては Al^{IV}-Al^{VI} での相関性は明神島産単斜輝石より低い。

Figure 4 には CaTs から (Di+Hd)-Es-TiTs 面に、そして TiTs から (Di+Hd)-Es-CaTs 面に投影したダイアグラムを示す。いずれも透輝石の領域内にプロットされるが、Es 成分が 25 モル% 以上のものについては、(Di+Hd)-Es-CaTs-TiTs 成分系で全体の 1/4 以上を占めるため、titanian esseneitic diopside と言える。明神島、睦月島産単斜輝石の化学組成は暗色団塊の鉱物組み合わせにより変化する。これはバルク組成の相違や、明神島においては閃長岩による交代接触変成作用も原因と考えられる。明神島において、閃長岩による接触変成作用を受けた単斜輝石タイプ暗色団塊中の単斜輝石は外縁部に向かって淡紫色から淡緑色となり、Table 4 の 1 (中心部)-3 (外縁部) に示しているように Di 成分が急激に増加する。これまでに Schivs (Tilly, 1938) や能郷白山 (佐脇, 1988) などから、Al に富む透輝石、いわ

Table 5. Chemical compositions of the main constituent minerals that coexist with the clinopyroxenes from Myojin island

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	32.11	39.59	-	0.41	-	30.72	16.70	39.29	36.71	62.18	46.76	36.05
TiO ₂	3.78	1.52	0.13	50.30	59.38	26.97	0.38	0.68	0.27	0.09	0.13	4.49
Al ₂ O ₃	22.09	18.26	61.14	0.11	-	8.92	39.40	15.49	27.51	18.27	32.28	15.08
Cr ₂ O ₃	-	0.18	-	0.12	-	-	-	-	-	0.22	0.17	0.36
ZnO	-	-	6.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO*	14.00	8.02	21.21	45.44	-	0.64	4.57	5.56	6.19	0.49	0.06	3.29
MnO	0.04	0.11	0.01	1.58	-	0.02	0.36	-	-	0.00	-	0.00
MgO	7.66	13.39	10.84	0.12	-	0.02	17.00	22.50	0.13	0.11	0.01	2.38
CaO	13.01	13.65	-	0.51	41.71	30.69	13.28	0.08	25.00	0.26	17.66	37.16
Na ₂ O	0.38	1.30	-	0.15	-	0.23	0.40	-	-	0.20	1.87	0.01
K ₂ O	4.21	2.41	-	0.09	-	-	0.10	10.81	-	16.68	0.05	0.10
Total	97.28	98.43	100.23	98.83	101.09	98.21	92.19	94.41	95.81	98.50	98.99	98.92
	O=23	O=23	O=4	O=3	O=3	O=5	O=11	O=11	O=14	O=8	O=8	O=73
Si	4.930	5.790	-	0.010	-	0.966	1.237	2.854	2.898	2.920	2.170	17.372
Al ^{IV}	3.070	2.210	-	-	-	0.034	2.763	0.146	0.102	0.080	0.830	0.728
Al ^{VI}	0.928	0.937	1.923	0.003	-	0.297	0.676	1.180	2.457	0.931	0.936	7.836
Ti	0.437	0.167	0.003	0.959	1.000	0.638	0.021	0.037	0.016	0.003	0.005	1.627
Cr	-	0.021	-	0.002	-	-	-	-	-	0.008	0.006	0.137
Zn	-	-	0.169	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	0.211	0.000	0.071	0.005	-	0.016	0.114	0.000	0.404	0.019	0.002	0.000
Fe ²⁺	1.586	0.981	0.402	0.896	-	0.000	0.169	0.338	0.000	0.000	0.000	1.326
Mn	0.005	0.014	0.001	0.034	-	0.001	0.023	-	-	0.000	-	0.000
Mg	1.753	2.919	0.431	0.066	-	0.001	1.876	2.436	0.015	0.008	0.001	1.709
Ca	2.140	2.139	-	0.014	1.000	1.034	1.054	0.006	2.114	0.013	0.878	19.184
Na	0.113	0.369	-	0.007	-	0.014	0.057	-	-	0.018	0.168	0.009
K	0.825	0.450	-	0.003	-	-	0.009	1.001	-	0.999	0.003	0.061
Total	15.998	15.997	3.000	1.999	2.000	3.001	7.999	7.998	8.006	4.999	4.999	49.989

* total Fe as FeO Fe³⁺/Fe²⁺ ratios are calculated with adjustment cations=16 for O=23, cations=3 for O=4, cations=2 for O=3, cations=3 for O=5, cations=8 for O=11, cations=8 for O=14, cations=5 for O=8, and cations= 50 for O=73, respectively. 1: potassic-magnesiosadanagaite, 2: potassicpargasite, 3: hercynite, 4: ilmenite, 5: perovskite, 6: aluminian titanite, 7: clintonite, 8: phlogopite, 9: clinozoisite, 10: orthoclase, 11: anorthite, 12: titanian vesuvianite.

ゆる、ファッサ輝石が報告されている。これらの値も Figure 4 にプロットしているが、明神島および睦月島産単斜輝石はこれまで報告されたスカルン中の透輝石では最も Al, Ti, Fe³⁺ に富んでいる。

2. 共存鉱物

角閃石は単斜輝石タイプ、単斜輝石・角閃石タイプ、角閃石タイプの各暗色団塊を構成する主要鉱物であり、睦月島においても単斜輝石と密接に共存する。明神島産角閃石は宮久ら (1980) により注目され、その後、一部の角閃石は Shimazaki *et al.* (1984) によって新鉱物苦土定永閃石として記載された。現在の角閃石分類 (Leake *et al.*, 1997) ではカリ苦土定永閃石に分類される。また、本研究の調査地、睦月島は、カリ苦土定永閃石、カリ定永閃石の新しい産地となる (Table 6)。

Figure 5 に明神島、睦月島および弓削島産角閃石の X_K-

Si および X_{Mg}-Si ダイアグラムを示す。Si の増加と共に Na が増大する傾向が認められる。明神島産角閃石は X_K 値が高く X_{Mg} 値はあまり変化しない。また、これら角閃石は単結晶内における組成変化はほとんど認められない。明神島産角閃石は、鉱物種としては、カリ苦土定永閃石、カリパーガス閃石、パーガス閃石の領域にプロットされ、これらは団塊によって組成が異なり、単斜輝石タイプではパーガス閃石、単斜輝石・角閃石タイプ・角閃石タイプでは定永閃石の領域を占める。睦月島産角閃石にはカリ定永閃石の領域に入る角閃石が見受けられ、明神島産角閃石に比べ低い X_K 値と幅広い X_{Mg} 値を示す。いずれにしても、明神島および睦月島では、定永閃石の領域にプロットされる角閃石と共生する単斜輝石は Al に富み、パーガス閃石の領域にプロットされる角閃石は Al に乏しい単斜輝石と共生する。

スピネルは Mg/(Mg+Fe²⁺) 値が 0.5 を下回り、若干の

Fig. 3. Al^{IV} vs. Ti, Al^{IV} vs. Fe^{3+} , Al^{IV} vs. Al^{VI} plots for the Clinopyroxenes from Myojin and Mutsuki islands in Seto Inland Sea, Japan. (●) from Myojin island, (△) from Mutsuki island.

Zn を固溶している。チタン鉄鉱は若干のゲイキ石成分と赤鉄鉱成分を持つものである。灰チタン石は明神島のみを確認されたものであり、Sr など Ca を置換する元素は見出されなかった。チタン石は Al_2O_3 による置換が見られ、最大で 8.92 wt.% に達する。単斜輝石と共存する雲母族はクリントン雲母と金雲母が確認され、Ti を含むものであるがその量にはばらつきがあり TiO_2 として 0.5~3 wt.% 程度入ってくる。斜灰簾石には若干の Fe が入っている。長石はカリ長石と斜長石で、斜長石は An 含有量 88~84% である。バスポ石は例外なく Ti に富み、 TiO_2 として 6~4 wt.% 程度の幅を持っている。睦月島において、単斜輝石と共存

する鉱物は灰チタン石の産出がないことを除けば明神島における鉱物組み合わせと特に目立った違いはなく、明神島に近い鉱物学的な特徴や化学組成を示す。

VI. 原 岩

明神島および睦月島で見られる暗色団塊は石灰岩中で所々で分断されているが、配列が一方向に限られること、分断された断片に見られる連続性などから、スカルン生成以前の層状堆積構造が変成作用の過程で分断されたと考えられる。また、暗色団塊は閃長岩に貫かれた場合を除き周囲との反応縁が見られないことから、暗色団塊は再結

Fig. 4. The clinopyroxene compositions are projected on a side of the system $(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6) - \text{CaFe}^{3+}\text{Al}^{\text{IV}}\text{SiO}_6 - \text{CaTiAl}^{\text{IV}}_2\text{O}_6$ from $\text{CaAl}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}}\text{SiO}_6$ and $(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6) - \text{CaFe}^{3+}\text{Al}^{\text{IV}}\text{SiO}_6 - \text{CaAl}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}}\text{SiO}_6$ from $\text{CaTiAl}^{\text{IV}}_2\text{O}_6$, showing the M1 site occupancy.

Di, diopside; Hd, hedenbergite; Es, esseneite; TiTs, Ti-Tschermaks Molecule; CaTs, Ca-Tschermaks Molecule. (●) from Myojin island (this study), (△) from Mutsuki island (this study), (×) Skarn (thermally metamorphosed limestone): Tilly, 1938; Knopf and Lee, 1957; Kuno, 1960; Rao and Rao, 1970; Miyahisa *et al.*, 1980; Shimazaki *et al.*, 1984; Sawaki, 1988, (◆) Paralava (fused sedimentary rock): Cosca and Peacor, 1987.

Table 6. Chemical compositions of amphiboles from Mutsuki island

No	1	2
SiO ₂	35.95	33.59
TiO ₂	2.35	2.28
Al ₂ O ₃	22.25	20.07
FeO*	10.37	17.43
MnO	0.46	-
MgO	10.50	6.08
CaO	12.44	12.94
Na ₂ O	1.00	0.73
K ₂ O	2.85	3.98
Total	98.17	97.10
Si	5.346	5.220
Al ^{IV}	2.654	2.780
Al ^{VI}	1.246	0.895
Ti	0.263	0.266
Fe ³⁺	0.000	0.366
Fe ²⁺	1.290	1.899
Mn	0.058	-
Mg	2.327	1.408
Ca	1.982	2.154
Na	0.288	0.220
K	0.541	0.789
Total	15.995	15.997
X _{Mg}	0.60	0.43
X _K	0.65	0.78

* total Fe as FeO Fe³⁺/Fe²⁺ ratios are calculated with adjustment total cations to 16 for O=23. 1: potassic-magnesianadanaite, 2: potassic-sadanagaite.

Fig. 5. Si vs. X_K and Si vs. X_{Mg} plots for the amphiboles from the three islands in Seto Inland Sea, Japan. $X_K = K/(Na + K)$, $X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe^{2+})$. (●) from Myojin island, (△) from Mutsuki island, (◇) from Yuge island.

晶性のものであり堆積時すでに Al, Ti, Fe に富んでいたと考えられる。また, Aiba (1982) は三波川帯の石灰岩中にクロリトイド, 緑泥石, ダイスポア, 赤鉄鉱からなるレンズを見だし, 皆川 (1999) も秩父帯中に石灰岩にレンズ状～層状に胚胎され, ダイアスポア, ペルチェリン, 鋭錐石を主要構成鉱物とする, 残留ラテライト構造をもつ暗色岩の産出を報告した。石灰岩中に胚胎される産状, その暗色岩が Al, Ti, Fe に富むことから, 明神島および睦月島にみられる暗色団塊の非変成時の産状も同等と考えられる。

明神島における暗色団塊の本質的な原岩については, 宮久ら (1980) において議論がなされており, 暗色団塊の全岩組成などからややラテライト化したマフィック岩, 加えて Ti についてはテラロッサが関与した可能性を指摘した。このような Al 質かつ Ti, Fe にも富む変成岩については, 新木浦鉱山のエメリーをはじめとする日本各地の Al 質岩から Iwao (1978) において詳細な検討がなされており, 原岩に鉄に富むラテライト質物質を考察し, それらが石灰岩を密接に伴っていることなどから, 熱帯もしくは亜熱帯気候下における浅海底堆積物に由来するとした。明神島および睦月島の暗色団塊は石灰岩に胚胎され, Si に乏しく, 主要構成鉱物に Al, Ti, Fe の各元素で特徴づけられる鉱物を持つことから, Iwao (1978) の考察の範囲内にあり, 原岩は同様のラテライト質堆積物と考えられる。

VII. 考 察

明神島および睦月島産単斜輝石は透輝石に分類されるが, エッセン輝石 (Es): $CaFe^{3+}Al^{IV}SiO_6$, Ti チェルマック置換体 (TiTs): $CaTiAl^{IV}_2O_6$, Ca チェルマック置換体 (CaTs): $CaAl^{VI}Al^{IV}SiO_6$ の 3 成分を持つことを特徴とする。これらの成分は温度と正の相関を示す傾向があり, それぞれ透輝石との間に, $MgSi \rightleftharpoons Fe^{3+}Al^{IV}$, $MgSi \rightleftharpoons Al^{VI}Al^{IV}$, $MgSi_2 \rightleftharpoons TiAl^{IV}_2$ の置換関係が存在していると考えられてきた (例えば Onuma and Kimura, 1978)。赤坂ら (1998) は $CaMgSi_2O_6$ - $CaTiAl_2O_6$ 系合成単斜輝石のリートヴェルト解析により, 一部 $Mg^{VI}Si^{IV}_2 \rightleftharpoons Al^{VI}Ti^{IV}Al^{IV}$ 置換が存在する単斜輝石を報告したが, その固溶量は少なく, また, 本研究では Ti の席選択性を決定する手段がないが, $MgSi_2 \rightleftharpoons TiAl^{IV}_2$ 置換での考察で大きな矛盾は無いため, Ti はすべて 6 配位をとり M1 席に入ると仮定し考察する。

Figure 3 に示したように, 単斜輝石は Ti に関して Al^{IV} がほぼ 0.5 を超えると相関性がなくなることから固溶限界が示される。単斜輝石は, しばしばチタン石やスピネルを包有, もしくは周囲に伴うことから, $CaMgSi_2O_6 + CaTiAl_2O_6 \rightarrow CaSiO_3 + CaTiSiO_5 + MgAl_2O_4$, まれに灰チタン石が伴われることから, $CaMgSi_2O_6 + CaTiAl_2O_6 \rightarrow CaAl_2SiO_6 + MgSiO_3 + CaTiO_3$, という反応が推定される。また, 睦月島産単斜輝石においては Al^{VI} - Al^{IV} 間では正の相関が弱く, 明神島産単斜輝石と比較しても同程度の Al_2O_3 含有量のものでも Al^{VI} 含有量は低い。これは, Al が優先的に IV 配位をとることを示し, Es, TiTs 成分に富むこ

とは、 $\text{MgSi} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}\text{Al}^{\text{IV}}$, $\text{MgSi}_2 \rightleftharpoons \text{TiAl}^{\text{IV}}_2$ 置換が優先的に進行していることを示す。明神島、睦月島ともに暗色団塊を構成する鉱物に大きな違いはなく、単斜輝石以外にもスピネルなど Al に富む鉱物が豊富に存在することから、Al の不足により Al が優先的に IV 配位をとるとは考えがたい。合成実験においては CaTs 成分は、Es, TiTs と比較して、より高压側で安定な結果となっていることから (例えば Hays, 1966), 単斜輝石中に固溶される Al^{VI} 含有量の相違は、明神島および睦月島における変成作用の相違、主に圧力に関係すると考えられる。以下に明神島および睦月島の変成作用を考察する。

宮久ら (1980) は明神島に広域変成作用に引き続く接触変成作用の複変成作用を指摘したが、明神島で見られる花崗閃緑岩は片状構造を示すことから、古期領家花崗岩類に分類されると考えられる。そのため一般的に花崗閃緑岩の貫入時期は広域変成作用とほぼ同時期と解釈されるため、明神島の暗色団塊は高温低压型の変成作用を被っていると考えられる。圧力に関しては、明神島は片岩や片麻岩も産出するが、片理の発達が少ない片状ホルンフェルスも産出し、暗色団塊はグラノブラスチック組織を示すことから比較的低压の変成と推定される。鉱物組み合わせから、明神島の暗色団塊で最高変成度の組成を比較的残しているのは単斜輝石・角閃石タイプであり、角閃石タイプ、雲母タイプの暗色団塊は単斜輝石・角閃石タイプの後退変成の結果生じたと考えられる。また、宮久ら (1980) は Buddington and Lindsley (1964) の地質温度計を使用し 600°C、酸素分圧 10^{-20} atm を推定した。しかし、宮久ら (1980) で示された単斜輝石の分析値は、今回の検討では単斜輝石タイプに相当し、単斜輝石・角閃石タイプの単斜輝石を示しておらず、また、明神島の暗色団塊はその大半が単斜輝石タイプ、角閃石タイプ、雲母タイプであることから、示された温度は後退変成した暗色団塊に相当する可能性が高い。上記の可能性と単斜輝石・角閃石タイプに産する単斜輝石は最も Es, TiTs, CaTs 成分に富むことから、最高変成度の温度は概ねに 600°C 以上を見積もることができるが、鉱物組み合わせは角閃岩相に相当するため、最高でも 650°C 程度と考えられる。

睦月島に認められる花崗岩は広島型花崗岩に分類され、明神島の花崗閃緑岩のような片状構造は認められない。また、花崗岩に伴う変成岩はホルンフェルスのみが確認され、片岩、片麻岩の産出は島全域にわたって確認できないことから、暗色団塊が被った変成作用は明神島より浅部での接触変成作用と考えられる。睦月島に見られる暗色団塊の鉱物組み合わせも明神島産暗色団塊と同様に角閃岩相を示すが、睦月島の方がより低压での変成と考えられるため、変成作用の最高温度も変成相の分類曲線から明神島より低温と推測される。

合成実験において、単斜輝石中における Es 成分の固溶は一定圧力下において温度と正の相関が認められ、TiTs 成分は一定圧力下では温度と正の相関が認められるが固溶限

界が認められ、CaTs 成分は温度、圧力と正の相関が認められる (例えば大沼・赤坂, 1980)。明神島および睦月島産単斜輝石の固溶成分 Es, TiTs, CaTs 成分において、Es 成分: 明神島産単斜輝石 > 睦月島産単斜輝石, TiTs 成分: 明神島産単斜輝石 $\geq$ 睦月島産単斜輝石, CaTs 成分: 明神島産単斜輝石 > 睦月島産単斜輝石, の結果と、温度: 明神島 > 睦月島, 圧力: 明神島 > 睦月島, の考察は、合成実験の傾向と調和的である。

VII. ま と め

これまで、明神島産 titanian fassaite の Fe は常に Fe^{2+} > Fe^{3+} であったが (宮久ら, 1980; Shimazaki *et al.*, 1984), 新たに Fe^{3+} > Fe^{2+} の単斜輝石を見出した。また、睦月島においても同様の Al-Ti- Fe^{3+} -rich 単斜輝石を見出した。このような Fe^{3+} > Fe^{2+} 単斜輝石の多くは固溶成分比で $\text{Di} > \text{Es} \geq \text{TiTs} \geq \text{CaTs}$ のものであり、一部は Es 成分を 25 モル% 以上含む titanian esseneitic diopside であった。

これまで明神島産単斜輝石中の各元素の相関は明らかにされていなかったが、今回睦月島産単斜輝石とあわせて Al-Ti- Fe^{3+} の相関を明らかにした。エッセン輝石, Ti チェルマック置換体, Ca チェルマック置換体の各成分はいずれも睦月島産単斜輝石に比べて明神島産単斜輝石で富み、両島における変成作用は明神島の方がより高温・高压であったと推測される。

謝 辞 愛媛大学の堀利栄博士には XRF 使用に当たりご指導いただいた。高知市の田村芳信氏には比較参考のため高知県秩父帯を訪れた際に案内を請うた。また、当時松山市の江口昌徳氏には調査に同行していただいた。これらの方々に心から感謝いたします。

引用文献

- Aiba, K. (1982): Notes on petrography and rock-forming mineralogy (12) Chloritoid-bearing rocks from the pumpellyite-actinolite facies region of the Sanbagawa metamorphic belt in western central Shikoku. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **77**, 18-22.
- 赤坂正秀, 大沼晃助 (1982): $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - CaFeAlSiO_6 - $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ 系における Ti に富むファッサイト質輝石, 地球科学, **36**, 77-83.
- 赤坂正秀, 大沼晃助, 牧野州明 (1998): $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ 系単斜輝石のリートヴェルト法による結晶構造解析と Ti の分布, 日本鉱物学会 1998 年度年会講演要旨集, 101.
- Buddington, A.F. and Lindsley, D.H. (1964): Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.*, **5**, 310-357.
- Cosca, M.A. and Peacor, D.R. (1987): Chemistry and structure of esseneite ($\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$), a new pyroxene produced by pyrometamorphism. *Amer. Mineral.*, **72**, 148-156.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1978): Rock-forming Minerals. 2A, Single Chain Silicates. pp 668. Longmans, London.

- Dixon, B.E. and Kennedy, W.Q. (1933): Optically uniaxial titaniaugite from Aberdeenshire. *Z. Krist.*, **86**, 112-120.
- Dowty, E. and Clark, J.R. (1973): Crystal structure refinement and optical properties of a Ti^{3+} fassaite from the Allende meteorite. *Amer. Mineral.*, **58**, 230-242.
- Hays, J.F. (1966): Stability and properties of the synthetic pyroxene $CaAl_2SiO_6$. *Amer. Mineral.*, **51**, 1524-1529.
- Iwao, S. (1978): Re-interpretation of the chloritoid-, staurolite-, and emery-like rocks in Japan—chemical composition, occurrence and genesis. *J. Geol. Soc. Japan.*, **84**, 49-67.
- Knopf, A. and Lee, D.E. (1957): Fassaite from near Helena. Montana. *Amer. Mineral.*, **42**, 73-77.
- Kuno, H. (1960): Note on rock-forming minerals (16). Titaniferous pyroxene, spinel and magnetite in hornfels from Sisaka-zima Islands, Japan. *J. Geol. Soc. Japan.*, **66**, 616-618.
- Leake, B.E., Woolly, A.R., Arps, C.E.S., Birch, W.D., Gillbert, M.C., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J., Mresch, W.V., Nickel, E.H., Rock, N.M. S., Schumacher, J.C., Smith, D.C., Stephenson, N.C.N., Ungaretti, L., Whittaker, E.J.W. and Youzhi, G. (1997): Nomenclature of amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Eur. J. Mineral.*, **9**, 623-651.
- Lovering, J.F. and White, A.J.R. (1969): Granulitic and eclogitic inclusions from basic pipes at Delegate, Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **21**, 9-52.
- 皆川鉄雄 (1999): 黒瀬川地帯白木谷層群石灰岩帯に伴われるラテライト質泥質岩の構成鉱物. 日本鉱物学会 1999 年度年会講演要旨集, 87.
- 宮久三千年, 桃井 斉, 皆川鉄雄, 野戸繁利, 松枝大治 (1980): 瀬戸内海四阪島の領家変成岩中のファッサ輝石. 岩鉱, **75**, 25-29.
- 宮久三千年, 野戸繁利, 皆川鉄雄 (1976): 瀬戸内領家帯に見出されたエメリー類似の変成岩. 三鉱学会昭和 51 年秋季講演要旨, 58.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K. and Gottardi, G. (1988): Nomenclature of pyroxenes. *Mineral. Mag.*, **52**, 535-550.
- 野村 勉 (1972): 愛媛県越智郡四阪島 (明神島) のスカルン鉱物-特にいわゆるチタン輝石について. 愛媛の地学, 特別号 (堀越記念号), 81-85.
- Onuma, K. and Kimura, M. (1978): Study of the system $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2SiO_6$ - $CaTiAl_2O_6$ - $CaFe^{3+}AlSiO_6$: II. The join $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2SiO_6$ - $CaTiAl_2O_6$ and its bearing on Ca-Al-rich inclusions in carbonaceous chondrite. *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ.*, Ser. IV, **16**, 343-356.
- 大沼晃助, 赤坂正秀 (1980): $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2SiO_6$ - $CaFe^{3+}AlSiO_6$ - $CaTiAl_2O_6$ 系とその岩石学・隕石学への適用. 岩鉱, 特別号 2, 289-301.
- Rao, A.T. and Rao, M.V. (1970): Fassaite from a calc-silicate skarn vein near Gondivalasa, Orissa, India. *Amer. Mineral.*, **52**, 975-980.
- 坂口美子, 永尾隆志 (1995): 岡山津山盆地の加治子山ベイサナイト中の fassaitic augite. 岩鉱, **90**, 163-172.
- Sato, H. (1926): On mangan-titani-pyroxene from Shisakajima. *Proc. 3rd. Pan-Pacific Sci. Congr.*, 803-804.
- 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.
- Shimazaki, H., Bunno, M. and Ozawa, T. (1984): Sadanagaite and magnesio sadanagaite, new silica-poor members of calcic amphibole from Japan. *Amer. Mineral.*, **69**, 465-471.
- Tilley, C.E. (1938): Aluminous pyroxenes in metamorphosed limestones. *Geol. Mag.*, **75**, 81-86.
- 吉村豊文 (1952): 日本のマンガン鉱床. pp 567, マンガン研究会.