四国三波川帯上須戒鉱山産 Ba に富む tweddillite

Ba-rich tweddillite from the Kamisugai mine in the Sambagawa metamorphic belt, Shikoku, Japan

福島 宏幸 (Hiroyuki FUKUSHIMA)*

皆川 鉄雄 (Tetsuo MINAKAWA)*

西尾 大輔 (Daisuke NISHIO)**

Ba-rich tweddillite were found from the Kamisugai mine in Sambagawa metamorphic belt, which is embedded in piemontite schist, showing green-schist facies metamorphism. These minerals occur as veinlets or aggregates of fine needle crystals in albite veins cutting braunite-hollandite-piemontite ore, associated with okhotskite and calcite. This mineral is purplish red in color, prismatic crystal up to 1 mm in length, reddish brown to yellowish brown in pleochroism and show anomalous interference in thin section. This mineral is strongly zoned with cores richer in Ba than the rims. EPMA analysis for tweddillite with highest Ba content gave the empirical formula: $\text{Ca}_{1.02}(\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.41})_{\Sigma 1.04}(\text{Mn}_{1.67}^{3+}\text{Fe}_{0.75}^{3+}\text{Al}_{0.58})_{\Sigma 3.00}\text{Si}_{2.98}\text{O}_{12.5}$ on the basis of 12.5 oxygens ($\text{O}_{12}(\text{OH})$). Ba cation occupy up to 40% of A2 site and $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Al}$ value attains up to 81% of M sites. Cell dimensions of Ba-rich tweddillite are $a = 8.96(1)$, $b = 5.714(2)$, $c = 10.34(2)\text{\AA}$, $\beta = 114.9(1)^\circ$; $V = 480(1)\text{\AA}^3$. These minerals were formed at the low temperature condition during the retrograde Sambagawa metamorphism.

Keywords: Epidote group minerals, Tweddillite, Ba-rich tweddillite, Braunite deposit, Sambagawa belt, Kamisugai mine

I. はじめに

Epidote グループ鉱物の一般式は $\text{A}_1\text{A}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ と表され、各サイトを占める主要陽イオンは、A サイト: Ca, Sr, REE, Pb, Mn^{2+} , M サイト: Al, Mn^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg である (Rock forming minerals; Bonazzi and Menchetti, 2004)。Mn に富む epidote グループ鉱物は piemontite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{MnSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$) が最も一般的であり、チャート起源の珪質片岩中や braunite 鉱床の主要脈石として広く産する (例えば Frank, 1983; Kawachi *et al.*, 1983; Koto, 1987)。近年 Bonazzi *et al.* (1990) によって piemontite の A2 サイトが Sr に置換された組成の strontioepimontite ($\text{CaSrAl}_2\text{MnSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$) が新鉱物として記載されたが、日本でもそれを前後して本鉱の産出が報告されており (例えば加藤・松原, 1986; 赤坂ら, 1987; 皆川・桃井, 1991), piemontite の Sr 置換が普遍的である可能性が高いと推測される。また最近, strontioepimontite の M1 サイトを Mn^{3+} で置換した組成を持つ tweddillite が Kalahari manganese field,

Republic of South Africa から報告された (Armbruster *et al.*, 2002)。理想式は $\text{CaSrMn}_2^{3+}\text{AlSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ であるが, $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} > 1.5$ ($\text{O} = 12.5$), $\text{Mn}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$ と化学的特徴を定義している。このような定義からすると、皆川・桃井 (1991) により報告された Mn_2O_3 を最大 25 wt% 含む上須戒鉱山産 strontioepimontite や Enami and Banno (2001) による猿田川産の strontioepimontite の一部がこの tweddillite に属することになる。その他、Mn に富む種として Khritovite-(Ce) ($\text{CaCeMn}^{3+}\text{AlMn}^{2+}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$) (Sokolova *et al.*, 1991), Androsite-(La) ($\text{Mn}^{2+}\text{CaAlMn}^{3+}\text{Mn}^{2+}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$) (Bonazzi *et al.*, 1996) が知られている。また本邦から Miyajima *et al.* (2003) によって clinozoisite の Sr 置換体である niigataite: $\text{CaSrAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ が報告され、A2 サイトの Sr 置換が piemontite 以外でも広く起こっていることが判明した。このように epidote グループ鉱物についての新しい事実の発見が最近相次いでいるが、Ba による A2 サイト置換に関する検討は現在までほとんどなされていなかった。最近、Enami and Banno (2001) によって三波川帯紅簾片岩中のレ

(平成 16 年 10 月 18 日受付, 平成 17 年 2 月 10 日受理)

* 愛媛大学理学部地球科学教室, 〒790-8577 松山市文京町 2-5

** 北海道大学理学部地球惑星物質科学教室, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

* Department of Earth Science, Faculty of Science, Ehime University, Bunkyo-cho 2-5, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

E-mail: fukushima@sci.ehime-u.ac.jp E-mail: minagawa@sci.ehime-u.ac.jp

** Department of Planetary Materials Science, Faculty of Science, Hokkaido University, N10 W8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

Fig. 1. Location map of the Kamisugai mine.

レンズ状 strontiopiemontite から、BaO を最大 6.71 wt% (O = 12.5 に対し Ba イオン数 = 0.25) 含む strontiopiemontite が初めて報告された。著者らも Ba に注目し検討を行っていたが、愛媛県上須戒鉱山産の piemontite を含む braunite 鉱石から Ba を最大 9.5 wt% 含む piemontite 鉱物を見出した。これらの事実は、これまでほとんど考慮されなかった Ba が epidote グループ鉱物の A2 サイトを占める主要元素となりうることを意味している。さらにこの試料の多くは M サイトにおいて、高い $Mn^{3+} + Fe^{3+}$ 含有量と $Mn^{3+} > 1.5$ (O = 12.5) の化学的特徴を持つ tweddillite であることが判明した。本報告においては、三波川帯紅簾石片岩中の上須戒 braunite 鉱床から見いだされた Ba に富む tweddillite の産状および化学的特徴について報告する。

II. 上須戒鉱床概略

上須戒鉱山 (Fig.1) は四国西部を流れる肱川西岸の愛媛県大洲市上須戒に位置しており、1950 年ごろから 6000 t ほどのマンガン鉱石が採掘された (清島, 1963; 宮久, 1969)。一帯は三波川帯緑色片岩や泥質片岩からなり、パイルナップ構造 (武田ら, 1985) や褶曲構造 (秀, 1972) など複雑な地質構造体を形成する。緑色片岩の構成鉱物は actinolite, glaucophane, epidote, chlorite, albite, hematite などであり、緑色片岩相～藍閃石片岩相程度の変成作用を受け

ている (日本の地質「四国地方」編集委員会編, 1991)。マンガン鉱床は層状～レンズ状をなす複数の小規模鉱体からなり、緑色片岩層に挟まれた赤鉄鉱紅簾石石英片岩層中に胚胎している (宮久, 1969)。鉱床の上盤側には含銅硫化鉄鉱床が伴われており、探鉱当初はこれを採掘の対象とした。多くの別子型含銅硫化鉄鉱床において、上盤あるいは下盤側に鉄・マンガンを富む珪質片岩層やマンガン鉱レンズを伴うことが一般的であるが、大洲 - 肱川地域では硫化鉄鉱床が極小規模になりマンガン鉱床が卓越し、その密集地域として知られている (宮久, 1969)。鉱床は層状組織の発達した braunite + hollandite + hematite + piemontite + aegirine-augite + richterite + muscovite + albite + quartz からなる早期生成の酸化的鉱物組合せを持つ鉱石と、rhodochrosite + tephroite + spessartine + hausmannite + jacobsonite + tremolite からなる晩期生成の還元的鉱物組合せを持つ塊状鉱石の 2 タイプから形成される (宮久, 1969; 皆川, 1992)。さらにこれらの鉱石は aegirine や aegirine-augite (石田, 1989; 深沢, 1990), strontiopiemontite (皆川・桃井, 1991), okhotskite (皆川, 1992), mozartite (皆川, 1995) などの晩期生成脈によって貫かれる。

III. 分析方法

上須戒鉱床産 piemontite を含む braunite 鉱石中から見出

された各鉱物の EDS 分析および X 線回折実験には、それぞれ日本電子製 JSM-5400, BRUKER AXS 社製微小領域 X 線回折装置を用いた。EDS 分析は ZAF 法により、加速電圧 15 kV, 照射電流 4.00×10^{-10} A の測定条件で行った。標準試料は SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeS_2 , Mn , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 である。微小領域 X 線回折実験の測定条件は、管球 $\text{CuK}\alpha$ 線、管電圧 40 kV, 管電流 200 mA, 測定時間 1800 秒である。

IV. 上須戒鉱床産 Ba に富む tweddillite の記載

1. 産状および共生鉱物

Piromontite の産状は 鉱床母岩の構成鉱物、早期生成の層状鉱物の構成鉱物、晚期生成の細脈の 3 つに分けられる。このタイプの piromontite は鉱床母岩である紅簾片岩の主要構成鉱物として hematite, muscovite, albite,

Fig. 2. Photomicrographs of Ba-rich tweddillite from the Kamisugai mine. A and C, Open nicol; B and D, Crossed nicols; Batw, Ba-rich tweddillite aggregates; Okh, okhotskite; Ab, albite; Cal, calcite.

Fig. 3. Backscattered electron images of Ba-rich tweddillite from the Kamisugai mine. Batw, Ba-rich tweddillite; Okh, okhotskite; Ab, albite; Cal, calcite. The numbers of analysis positions correspond to those in Table 1.

Table 1. Chemical compositions of Ba-rich tweddillite from the Kamisugai mine

No. *	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	30.67	32.13	30.82	31.15	31.04	30.50	30.79	30.24
Al ₂ O ₃	5.84	10.31	5.46	6.08	6.42	5.00	5.74	6.09
Fe ₂ O ₃ **	13.01	6.90	12.85	11.22	7.72	10.19	12.27	12.01
Mn ₂ O ₃ **	19.31	19.83	19.66	19.72	24.68	22.39	19.28	18.95
CaO	9.77	11.27	10.25	10.15	12.12	9.70	9.80	9.97
SrO	13.39	14.69	12.46	13.91	13.16	11.14	12.99	14.84
BaO	6.43	3.86	6.98	5.18	2.68	9.53	6.27	5.56
H ₂ O ***	1.55	1.62	1.55	1.55	1.58	1.53	1.54	1.54
total	99.97	100.61	100.03	98.96	99.40	99.98	98.68	99.20
O=12.5								
Si	2.962	2.971	2.975	3.008	2.937	2.980	2.998	2.949
Al	0.665	1.123	0.621	0.692	0.716	0.576	0.659	0.700
Fe ³⁺	0.946	0.480	0.933	0.816	0.550	0.749	0.899	0.882
Mn ³⁺	1.419	1.395	1.445	1.449	1.777	1.665	1.429	1.407
Ca	1.011	1.116	1.060	1.050	1.229	1.016	1.022	1.042
Sr	0.750	0.788	0.697	0.779	0.722	0.631	0.733	0.839
Ba	0.272	0.156	0.295	0.219	0.111	0.407	0.267	0.237
Σ	8.025	8.029	8.026	8.013	8.042	8.024	8.007	8.056

* Numbers correspond to ones in Figure 3.

** Total Fe and Mn as Fe₂O₃ and Mn₂O₃, respectively.

*** Calculated value in terms of O₁₂(OH).

Fig. 4. The relationship between Ba and Sr at the A2 site of Ba-rich tweddillite from the Kamisugai mine.

quartz と共生し，数 100 μm 程度の細柱状結晶をなし片理に沿って散在している。化学的には低い SrO 量 (2 wt% 以下) で特徴付けられる。Mn₂O₃ 量は 10 wt% 以下である。

のタイプの piemontite は braunite, hollandite と密接に共生している。数 μm ~ 数 mm の微細結晶が鉍床母岩の片理と調和的に配列して層状 ~ レンズ状集合体を形成している。SrO 量は一定せず最大 13 wt% まで変化し，結晶内の一部が strontiopiemontite 組成を持つ場合がある。Mn₂O₃

量は最大 20 wt% に達する。のタイプが上須戒鉍山において最も Sr, Ba, Mn に富む piemontite 系列鉍物，tweddillite - Ba-rich tweddillite の一般的な産状である。これらは braunite + hollandite + piemontite 組合せを持つ鉍石を切る幅数 mm の単独脈あるいは共生脈を形成している。Braunite は Mn²⁺ に対する Ca 置換が 20 ~ 50% に達する (皆川, 1992)。Hollandite は cryptomelane (K(Mn⁴⁺, Mn²⁺)₈O₁₆) と固溶体を形成する層状タイプと，strontiomelane

Fig. 5. Ba-Sr-Ca diagram showing compositional variations at the A2 site of Ba-rich tweddillite from the Kamisugai mine. , ~ , Kamisugai mine; , Enami and Banno (2001) and Numbers correspond to ones in Table 1.

($\text{Sr}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$) 成分を 0~20% 程度まで固溶する分泌石英脈中の針状結晶の 2 タイプが認められる。Ba に富む tweddillite は calcite, okhotskite を伴い、紫紅色、ガラス光沢のある数 100 μm 程度の結晶集合体を形成し albite 脈中に散在している。Albite はほぼ端成分組成のものである。Okhotskite は tweddillite より遅れて生成しており Sr, Ba は含まれず、酸素数を 48, 総陽イオン数を 32 とし Mn^{3+} と Mn^{2+} を分配計算したときの実験式は $\text{Ca}_{7.91}(\text{Mn}^{2+}_{3.42}\text{Mg}_{0.66})_{\Sigma 4.08}(\text{Mn}^{3+}_{5.67}\text{Al}_{1.11}\text{Fe}^{3+}_{1.24})_{\Sigma 8.02}\text{Si}_{11.99}\text{O}_{48}$ (O = 48, 無水物として計算) となる。Figure 2 に Ba に富む tweddillite の偏光顕微鏡写真 (単ニコル A, C 及び直交ニコル B, D) を示す。Figure 3 に偏光顕微鏡観察 (Fig. 2) を行った同試料の反射電子像を示す。これらの鉱物は 0.01 mm~0.1 mm 程度の半自形~柱状自形結晶であり、赤褐色~黄褐色の多色性を呈する。組成不均一性による累帯構造が認められ、Ba 含有量の高いコア・マントル領域と、Ba 含有量の比較的低いリム領域の境界が鮮明であることが認められる。直交ニコル下ではコア・マントル領域において強い異常散乱が観察される。

2. 化学組成

Fe, Mn は全て 3 価とし (O = 12.5, 陽イオン数 = 8 とし, Mn の価数の再計算を行った結果, 全て 3 価で存在すると

判断した), H_2O wt% は OH = 1.0 となるように求めた計算値である。EDS 分析の結果と O = 12.5 に対する各陽イオン数を Table 1 に示している。試料番号は Figure 3 の反射電子像に示している分析点番号と同じである。Ba 含有量は結晶中心部のコアで高い傾向があり、リムで 2.68 wt%, そしてコアの で 6.98 wt%, で最大の 9.53 wt% が確認された。SrO 含有量は 11~15 wt% で、コアとリムの間での変化は認められない。A1 サイトを 1.0 の Ca で充たし、残りの Ca と Sr, Ba が A2 サイトを占めると考え、今回検討した含 Ba タイプの A2 サイトにおける Sr と Ba の関係を Figure 4 に示している。Ba 含有量の比較的小さい幾つかのデータを除くと、Ba に富むタイプの A2 サイトはほぼ完全に Sr + Ba により占められており、Sr と Ba の間に置換関係が認められる。また、Ba 量が低いものでは Ca-Sr 置換が優勢である。Figure 5 は A2 サイトを占める陽イオン Ca(piemontite) - Sr(strontiopiemontite, tweddillite) - Ba (仮想端成分 Ba-analogue tweddillite, Ba-analogue piemontite) の三角ダイアグラムであり、今回検討した albite 脈中の Ba, Sr に富むタイプと産状の層状タイプの piemontite 系列鉱物のデータをプロットしている。Ca 成分の少ない領域で Ba 成分が増加する傾向がある。Ba による A2 サイトの最大置換は 39 mol% に達し、仮想端成分

Fig. 6. Mn^{3+} - Fe^{3+} - Al^{3+} diagram showing compositional variations at the M sites of Ba-rich tweddillite from the Kamisugai mine. $\circ$, Kamisugai mine; $\blacktriangle$, Enami and Banno (2001).

Ba-analogue tweddillite あるいは Ba-analogue piemontite 成分を考える必要が出てきた。

M サイトは $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ に著しく富んでいる。 Mn_2O_3 はにおいて 22.39 wt% に達する。この試料の $\text{O} = 12.5$ に対する Mn^{3+} 数は 1.67, Fe^{3+} は 0.75 であり, $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} = 2.42$, $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Al} = 0.81$ となる。これまで北海道常呂帯産 strontiopiemontite: 0.58 (Togari *et al.*, 1988), Langban Sweden 産 piemontite: 0.59 (Malmqvist, 1929), 愛媛県猿田川産 strontiopiemontite: 0.76 などが知られているが, 上須戒鉱山産の本鉱の値はこれらと比べて著しく高く, 特異な M サイトの陽イオン分布を形成している。M サイトにおける陽イオン分布を Fig. 6 に示している。上述のように, そのほとんどが $\text{Al} < 1.5$ の領域にプロットされるが, Enami and Banno (2001) のデータは $\text{Al} > 1.5$ の領域にプロットされる。上須戒鉱山産は著しく $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ に富み, その多くが tweddillite の領域にプロットされる。 $\text{Sr} > 0.25$ であることと M サイトの $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ 値から上須戒鉱山産の本鉱は tweddillite に同定される。

3. X 線回折値

測定実験は Figure 3-A に示されている Ba に富む tweddillite (BaO 含有量は 5~9 wt%, Mn_2O_3 含有量は 19~23 wt%) に対して行った。微少領域定方位試料のため得られたデータが少ないが X 線回折データ及び計算面間隔値を Table 2 に示す。格子定数は $a = 8.96(1)\text{\AA}$, $b = 5.714(2)\text{\AA}$,

$c = 10.34(2)\text{\AA}$, $\beta = 114.9(1)^\circ$; $V = 480(1)\text{\AA}^3$ であった。Armbruster *et al.* (2002) による Kalahari 産 tweddillite の格子定数 $a = 8.932(5)\text{\AA}$, $b = 5.698(4)\text{\AA}$, $c = 10.310(5)\text{\AA}$, $\beta = 114.56(4)^\circ$; $V = 477.3(8)\text{\AA}^3$ と比べて上須戒鉱山産はやや大きな値である。

V. 考察

Epidote グループ鉱物の A サイトを占める陽イオンとして, A1 サイトでは Ca, Mn^{2+} , A2 サイトでは Ca, Sr, REE (Ce, La など), Pb, Mn^{2+} が知られている。これらの中で Pb が最も大きなイオン半径 ($1.37\text{\AA}$) をもつ陽イオンであるが, より大きなイオン半径を持つ Ba (8 配位するとき $1.52\text{\AA}$) による A2 サイトにおける陽イオン置換は, 愛媛県猿田川産の strontiopiemontite において初めて認められた (Enami and Banno, 2001)。愛媛県上須戒鉱山産 tweddillite が上記に次ぐ二番目の報告である。猿田川産のものは Pb にも富む (5 wt%) が, 上須戒鉱山産のものは検出限界以下であった。上須戒鉱山産 tweddillite では, A2 サイトの最大 39% を Ba が占める。Tweddillite では, M2 サイトは Al, M3 サイトは Mn^{3+} , M1 は Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al によって占有されている (Armbruster *et al.*, 2002)。上須戒鉱山産 Ba に富む tweddillite の $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ の最大値は 2.42 に達していることから, M3 サイトと M1 サイトに加えて, M2 サイトの 40% 近くを $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ が占有することになる。これまで M2 サイト

Table 2. X ray powder diffraction data of Ba-rich tweddillite aggregates from the Kamisugai mine

h	k	l	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	I/I ₀
-1	0	2		5.10	
2	0	0		4.06	
-2	0	2		4.02	
-2	1	1	3.54	3.53	11
-1	1	3	2.95	2.95	100
0	2	0		2.86	
0	1	3		2.74	
1	2	0		2.70	
-3	1	1	2.63	2.63	59
2	0	2		2.58	
-1	2	2		2.49	
0	2	2		2.44	
-3	1	3		2.43	
-2	2	2	2.33	2.33	9
-4	0	1		2.19	
2	2	1		2.15	
-2	2	3		2.14	
0	2	3	2.11	2.11	15
2	2	2		1.915	
3	1	2	1.895	1.894	18
-4	1	5	1.725	1.725	6
-1	3	3	1.665	1.667	21
-4	2	4		1.645	
-3	3	1	1.600	1.601	7
4	1	2	1.568	1.568	9
0	4	0	1.429	1.429	10

$$a = 8.96(1)\text{\AA} \quad b = 5.714(2)\text{\AA} \quad c = 10.34(2)\text{\AA} \quad \beta = 114.9(1)^\circ \\ V = 480(1)\text{\AA}^3$$

の Fe^{3+} あるいは Mn^{3+} によって置換されている例が報告されているが (Bonazzi and Manchetti, 1995; Giuli *et al.*, 1999; Nagashima and Akasaka, 2004; 永島・赤坂, 2004), 上須戒鉱山産のように $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ が A サイトの 1/2 近く占有した例はこれまで報告されていない。このような上須戒鉱山産 Ba に富む tweddillite の A サイト, M サイトの陽イオン分布は格子定数 $a = 8.96(1)\text{\AA}$, $b = 5.714(2)\text{\AA}$, $c = 10.34(2)\text{\AA}$, $\beta = 114.9(1)^\circ$; $V = 480(1)\text{\AA}^3$ に反映されており, 軸長と格子体積はこれまで報告されている epidote グループ鉱物のなかでも比較的大きな値を持つ。b 軸と M サイトにおける $(\text{M1} \cdot \text{O})^3 + (\text{M2} \cdot \text{O})^3 + (\text{M3} \cdot \text{O})^3(\text{\AA}^3)$ の相関図 (Bonazzi *et al.*, 1996; Miyajima *et al.*, 2003) から, 本鉱の b 値は dollaseite-(Ce) もしくは allanite-(Ce) の値に似ており, そのときの $\text{M1} \cdot \text{O})^3 + (\text{M2} \cdot \text{O})^3 + (\text{M3} \cdot \text{O})^3(\text{\AA}^3)$ 値は 23.5 ~ 24.5 $\text{\AA}^3$ と推定される。これは各 M サイトの $\text{M}^{3+}(\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$ 置換 ($\text{M}^{3+} / \text{M}^{3+} + \text{Al} = 0.81$) により各サイトの M・O 距離が大きくなったためと考えられる。また, $c \cdot \sin \beta$ と A(2)site・O の相関図 (Bonazzi *et al.*, 1996, Miyajima *et al.*, 2003) から,

本鉱の A(2)site・O 距離は 2.74 $\text{\AA}$ 前後と推測され, もしこの値が正しければ, A2 サイトが Pb によって占有された hancockite に近い大きな値であり, A2 サイトで Ba 含有量が高いことと調和的である。

愛媛県上須戒マンガン鉱床産 Ba に富む tweddillite は, 最高変成度が 400 $^\circ\text{C}$, 4 kb 程度 (緑色片岩相) の広域変成作用を被った braunite 鉱床から見いだされた。本鉱は鉱石を切る albite 脈中に okhotskite と共生して産することから, 緑色片岩相の最高変成温度の 400 $^\circ\text{C}$ よりもかなり低い温度条件下で生成したと考えられる。結晶内の Ba に富む領域と, 比較的 Ba に乏しい領域の境界が鮮明である事実は, 熱水溶液の Ba 量が急激に減少したことを示している。一般に Ba や Sr はマンガン鉱床の初生物質形成時に取り込まれることが知られており (Choi and Hariya, 1990), 本鉱床においても初生的に存在していたものと考えられる。三波川帯の酸化的鉱物共生の変成鉱床では Ba や Sr は hollandite の主要成分として多量に存在している (皆川ら 1998)。また Sr は piemontite の Ca を置き換え, 少量ではあるが普遍的に存在している。これらが後退変成作用時期に濃縮し tweddillite を形成したと考えられる。Tweddillite は本邦における紅簾石片岩中の braunite 鉱床の脈石として strontiopiemontite と共に普遍的に産する可能性が高い。さらに今後, A2 サイトにおける Ba が Sr よりも多い tweddillite が産出する可能性もある。

VI. ま と め

緑色片岩相 (400 $^\circ\text{C}$, 4 kb 程度) の広域変成作用を受けた愛媛県上須戒マンガン鉱床から Ba に富む tweddillite を見いだした。これらは braunite・hollandite 鉱石を切る晚期生成の albite 脈中に okhotskite, calcite と共に紫紅色, 柱状結晶集合体をなし生成している。多くの結晶に Ca・Sr・Ba 間の置換による累帯構造が認められる。Ba 含有量は結晶のコア・マントル部分で高く, Ba の濃縮が結晶成長の初期に起こったことを示している。Ba に最も富む tweddillite の実験式 ($\text{O} = 12.5$) は $\text{Ca}_{1.02}(\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.41})_{\Sigma 1.04}(\text{Mn}^{3+}_{1.67}\text{Fe}^{3+}_{0.75}\text{Al}_{0.58})_{\Sigma 3.00}\text{Si}_{2.98}\text{O}_{12.5}$ であり, Ba は A2 サイトのほぼ 40% を占めている。さらに, M1 サイト, M3 サイトは $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ で完全に占有され, M2 サイトも 40% が $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ によって占有されていると考えられる。Ba, Mn に富む tweddillite の格子定数は $a = 8.96(1)$, $b = 5.714(2)$, $c = 10.34(2)\text{\AA}$, $\beta = 114.9(1)^\circ$; $V = 480(1)\text{\AA}^3$ である。

謝 辞 本研究をまとめるに当たり, 愛媛大学生物地球圏科学科地球進化学講座の川寄智佑教授, 榊原正幸助教授には色々ご助言を頂いた。また微小部 X 線分析実験では, 愛媛大学理工学研究科の和田智之氏にお世話になった。これらの方々に心から感謝致します。

引用文献

- 赤坂正秀, 榊原正幸, 戸苅賢二 (1987): 常呂帯含マンガン赤鉄鉱鉱床産のSr紅簾石. 日本鉱物学会1987年年会講演要旨集, 96.
- Armbruster, T., Gnos, E., Dixon, R., Gutzmer, J., Hejny, C., Dobelin N. and Medenbach O. (2002): Manganvesuvianite and tweddillite, two new Mn^{3+} -silicate minerals from the Kalahari manganese fields, South Africa. *Mineral. Mag.*, **66**, 137-150.
- Bonazzi, P., Menchetti, S. and Palenzona, A. (1990): Strontioepimontite, a new member of the epidote group, from Val Graveglia, Italy. *Eur. J. Mineral.*, **2**, 519-523.
- Bonazzi, P. and Menchetti, S. (1995): Monoclinic members of the epidote group: effects of the Al Fe^{3+} Fe^{2+} substitution and of the entry of REE^{3+} . *Mineral. Petrol.* **53**, 133-153.
- Bonazzi, P., Menchetti, S. and Reinecke, T. (1996): Solid solution between piemontite and androsite-(La), a new mineral of the epidote group from Andros Island, Greece. *Amer. Mineral.*, **81**, 735-742.
- Bonazzi, P. and Menchetti, S. (2004): Reviews in Mineralogy and Geochemistry, **56**, 495-552.
- Choi, J.H. and Hariya, Y. (1990): Geochemistry of manganese deposits in the Tokoro Belt, Northeastern Hokkaido, Japan. *Mining Geol.*, **40**, 159-173.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1986): Rock-forming minerals. Vol. 1B: Disilicates and ring silicates. Longman Group UK, 2-179.
- Enami, M. and Banno, Y. (2001): Partitioning of Sr between coexisting minerals of the hollandite- and piemontite-groups in quartz-rich schist from the Sambagawa metamorphic belt, Japan. *Amer. Mineral.*, **86**, 205-214.
- Frank, K. (1983): Alpine metamorphism of calcareous rocks along a cross-section in the central Alps: occurrence and breakdown of muscovite, margarite and paragonite. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **63**, 37-93.
- 深沢秀明 (1990): 変成層状マンガン鉱床産エジリン及びエジリンオーザイトについて. 愛媛大学理学部修士論文.
- Giuli, G., Bonazzi, P. and Menchetti, S. (1999): Al-Fe disorder in synthetic epidotes: A Single-crystal X-ray diffraction study. *Amer. Mineral.*, **84**, 933-936.
- 秀 敬 (1972): 四国西部長浜大洲地方三波川変成帯における二つの横臥褶曲構造の発見と意義 - 別子横臥褶曲構造の再検討 (1) - . 広島大学教養部紀要, III (自然科学), **5**, 35-51.
- 石田清隆 (1989): 愛媛県上須戒鉱山産セクター構造を示す含マンガンエジリンオーザイト. 鉱物雑, **19**, 79-85.
- 加藤 昭, 松原 聡 (1986): Strontian piemontite. 三鉱学会連合学術講演会講演要旨集, 69.
- Kawachi, Y., Grapes, R.H., Coombs, D.S. and Dowse, M. (1983): Mineralogy and petrology of piemontite-bearing schist, western Otago, New Zealand. *J. Metamorphic Geol.*, **1**, 353-372.
- 清島信之 (1963): 愛媛県上須戒鉱山. 国内鉄鉱原料調査. 通商産業省, **1**, 302-304.
- Koto, B. (1887): Some occurrence of piemontite in Japan. 東大紀要, 303-312.
- Malmqvist, D. (1929): Studien innerhalb der Epidotgruppe mit besonderer Rücksicht auf die manganhaltigen Glieder. *Bull. Geol. Inst. Upsala*, **22**, 223-280.
- 皆川鉄雄, 桃井 斉 (1991): 変成マンガン鉱床産紅レン石, 特にSr, Mnに富む紅レン石について. 日本鉱物学会年会講演要旨集, 126.
- 皆川鉄雄 (1992): 三波川帯変成マンガン鉱床群における特徴的鉱物共生及びその生成過程. 愛媛大学理学部紀要, **1**, 1-74.
- 皆川鉄雄 (1995): 愛媛県上須戒鉱山産 mozartite. 日本鉱物学会年会講演要旨集, 大阪, 75.
- 皆川鉄雄, 上村昭夫, 森岡北水 (1998): 広域変成マンガン鉱床産 hollandite のSr含有量. 日本鉱物学会1998年年会講演要旨集, 16.
- 宮久三千年 (1969): 三波川変成帯マンガン鉱床の諸問題 - 変成鉄・マンガン鉱石の研究 (III), 九州大学理学部研究報告 (地質), **9**, 29-37.
- Miyajima, H., Matsubara, S., Miyawaki, R. and Hirokawa, K. (2003): Niigataite, $CaSrAl_3(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$: Sr-analogue of clinozoisite, a new member of the epidote group from the Itoigawa - Ohmi district, Niigata Prefecture, central Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **98**, 118-129.
- 永島真理子, 赤坂正秀 (2004): 緑簾石鉱物族の6配位席における遷移元素の挙動と結晶構造変化. 岩石鉱物科学, **33**, 221-229.
- Nagashima, M. and Akasaka, M. (2004): An X-ray Rietveld study of piemontite on the join $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH) \cdot Ca_2Mn^{3+}_3Si_3O_{12}(OH)$ formed by hydrothermal synthesis. *Amer. Mineral.*, **89**, 1119-1129.
- 日本の地質「四国地方」編集委員会編 (1991): 日本の地質 8 四国地方. 共立出版株式会社, 266.
- Sokolova, E.V., Nadezhina, T. N. and Pautov, L.A. (1991): Crystal structure of a new natural silicate of manganese from the epidote group. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **36**, 172-174.
- 武田賢治, 秀 敬, 原 郁夫, 塩田次男 (1985): 四国西部三波川帯の地質構造とざくろ石帯の分布様式. 日本地質学会第92年学術大会講演要旨集, 377.
- Togari, K., Akasaka, M., Sakakibara, M. and Watanabe, T. (1988): Mineralogy of Manganiferous Iron Ore Deposits and Chert from the Tokoro Belt, Hokkaido. *Mining Geology Special Issue*, **12**, 115-126.