岡山県備中町布賀産ペロブスカイト*

Perovskite from Fuka, the Town of Bitchu,
Okayama Prefecture

草 地 功 (Isao Kusachi)**

逸 見 千 代 子 (Chiyoko Henmi)***

逸 見 吉 之 助 (Kitinosuke Henmi)***

1. は し が き

広島県比婆郡東城町久代にゲーレン石¹⁾, ハイドログロッシュラー,¹⁾ スパー石,²⁾ ティレー石,²⁾ フォシャジャイト,³⁾ ヒレブランド石,³⁾ スコータイト,³⁾ クロザクロ石,⁴⁾ ゾノトラ石⁵⁾ などの鉱物を産する接触変成岩があり, これを研究中の著者らは他の同様な場所を探していたが, 岡山県川上郡備中町布賀において, これらの鉱物を産する新しい産地を見出した。ここでは久代より規模も大きく, 鉱物の種類も豊富であって, ランキン石, キルコアン石など久代に未発見の鉱物も含まれている。今回その一つであるペロブスカイトについて報告する。ペロブスカイトは世界的にはまれな鉱物ではないが, 今まで日本では報告されていないようである。

この産地を調査することを著者らに励め, 産地発見の動機を与えていただいた岡山工業試験場大森尚泰博士に心から感謝の意を表したい。また, 比較検討用の外国産ペロブスカイトをいただくなど種々御指導いただいた国立科学博物館加藤昭博士, EPMA 使用に際して御便宜をお図りいただいた名古屋工業大学光田武助教授, 希土類元素の分析を行っていただいた九州大学理学部 (研究当時岡山大学理学部) 石田清隆氏にも深謝する。

* 1972年6月 日本鉱物学会年会 (東京) にて講演

** 岡山大学教育学部理科教室

*** 岡山大学理学部地学教室

2. 産 状

岡山県川上郡備中町布賀では東西約 400 m, 南北約 800 m の間に数多くのスーパー石・ゲーレン石スカルンの露頭があり, そのなかに少量のペロブスカイトが含まれる。もっとも多産する所は著者らが西露頭と呼んでいる所(第1図)で, ここでは主として西露頭の産状(第2図)について述べる。

布賀のスカルンの一般的産状は, 石炭岩中に数 m から10 数 m の微閃緑岩 (microdiorite) の岩脈があり, それと石灰岩との間に, 微閃緑岩岩脈に近い順に, (1) 汚染岩帯 (contaminated rock zone: 輝石, 長石を主とし, 石英, クロザクロ石などを伴う), (2) ゲーレン石帯 (gehlenite zone: ゲーレン石を主とし, ベスブ石, カイバンザクロ石などを伴う), (3) スパー石帯 (spurrite zone: スーパー石を主とし, ゲーレン石などを伴う) の各帯が微閃緑岩にだいたいの平行な帯状に分布しており, スーパー石帯は粗粒結晶の石灰岩と接する。西露頭では汚染岩と称されるべきものはごくわずかで, 微閃緑岩に幅約 5 m のゲーレン石帯が直接接し, その南側に幅約 15 m のスパー石帯があつて, 南は数 cm の大きさの結晶よりなる結晶質石灰岩となっている。露頭の西端は N30°E の方向に走る安山岩岩脈で切られ, また同様の岩脈はその東 5~10 m の所にも1条(幅 1~2 m)ある。

スパー石は一般には無色ないし白色の鉱物であり, とくに淡青色を呈するが, 本露頭には淡紅色ないし暗紫色の美しい色を呈する部分があり, とくに安山岩岩脈に近い 2 m 程度の間のものに着色したものが多い。おもな共生鉱物はゲーレン石で, ゲーレン石とスパー石との境にはしばしばランキン石, キルコアン石が存在する。第1表には布賀産の紫色を呈するスパー石の分析値を示した。

このような産状から推察すると, 微閃緑岩岩脈の生成に伴って, これを生成したマグマの一部が周囲の石灰岩中に浸透し, 岩脈から 5 m 前後までの間にはゲーレン石を主としたスカルンを生じ, さらに, 15 m の間にスパー石を主としたスカルンを生じ, また, 一部流体化したものは固化して汚染岩を形成したと考えられる。

このようにしてスパー石などが生じた後に, 安山岩岩脈によってスカルンが切られ, それの接触變成作用によって再變成され, ランキン石, ペロブスカイトなどのように安山岩岩脈に近い部分にのみ多く見られる鉱物が生成

第1図 露頭位置図 (×印で示す)

1. 西露頭, 2. 道路際露頭, 3. 北露頭, 4. 結晶質石灰岩採石場
(一部にスカルンが見られる)

第2図 西露頭地質図

第1表 布賀産紫色スパー石の分析値

SiO ₂	25.86
TiO ₂	0.03
Al ₂ O ₃	0.05
Fe ₂ O ₃	0.10
MnO	0.10
MgO	0.02
CaO	62.63
Na ₂ O	0.02
K ₂ O	0.01
H ₂ O(+)	0.27
H ₂ O(-)	0.98
P ₂ O ₅	0.08
CO ₂	9.21
計	99.36

され、また、スパー石の紫色の着色もその際の再変成作用に伴った現象と考えている。

ペロブスカイトは紫色のとくに濃い部分のスパー石中に伴い、スパー石中に数 cm から10数 cm までの大きさの不規則塊状をなして含まれるゲーレン石集合体中に点在し、多い所ではゲーレン石中のペロブスカイトの量が数%に達する。また、ゲーレン石の周囲のスパー石にも少量点在することがある。ペロブスカイトは大きさ 1~2 mm くらいの粒状結晶をなし、周囲のゲーレン石中にはクロザクロ石の微結晶がペロブスカイトを取り巻くような形で多数点在していることが多い。

西露頭の白色スパー石のなか、あるいは他の露頭においても、スパー石帯中のゲーレン石に伴われてペロブスカイトを産することがあるが、その量はごくわずかである。

3. 鉱 物

布賀産ペロブスカイトは大きさ 2 mm 前後あるいはそれ以下の粒状結晶をなして、主としてスパー石帯中に混在するゲーレン石に含まれて産する。

第2表 ペロブスカイトのX線回折像

布 賀*		Oka**		San Benito County***	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
3.821	13	3.867	50	3.81	40
3.424	3	3.461	4	3.41	10
3.005	3			2.98	10
		2.753	30		
2.704	100	2.730	100	2.70	100
				2.54	5
				2.41	10
2.301	6	2.324	6	2.30	30
2.217	5				
2.199	6			2.20	30
2.120	2	2.138	3	2.12	20
2.043	2			2.04	5
1.913	35	1.933	70	1.91	90
1.857	2			1.85	5
1.711	2	1.728	9	1.71	10
1.677	3			1.67	10
1.568	6				
1.564	11	1.581	15	1.56	70
1.556	15	1.571	20	1.55	70
				1.42	5
1.3599	2			1.356	5
1.3527	6	1.3661	9	1.349	60

* 布賀 (本研究)

** Oka, Quebec, Canada (本研究)

*** San Benito County, California (Murdoch, 1951)

正八面体の自形をなし、他の産地の多くのペロブスカイトが正六面体あるいはそれを基調とする形態をなしているのと異っている。分析した試料の比重は 4.02 であった。色は暗黄褐色で金剛光沢を有する。顕微鏡下では黄褐色で、十字ニコル下ではわずかに複屈折があり、微細な集片双晶が見られる。

理学電気製デフラクトメーター (X 線種: Cu/Ni) による X 線粉末回折

第3表 ペロブスカイトの化学組成

産 地	布 賀*	Czechoslovakia**
SiO ₂	0.42	0.15
TiO ₂	55.67	53.6
Al ₂ O ₃	0.51	0.9
(RE) ₂ O ₃	0.60	2.8
FeO	0.96	1.9
MnO	0.00	0.03
MgO	0.02	—
CaO	39.24	38.2
SrO	0.00	0.5
Na ₂ O	0.03	0.3
K ₂ O	0.74	0.08
ZrO ₂	—	0.2
Nb ₂ O ₅	—	0.8
Y ₂ O ₃	—	0.1
H ₂ O(+)	1.26	—
H ₂ O(-)	0.48	—
P ₂ O ₅	0.01	—
F	—	0.3
計	99.94	99.9

* (本研究)

** Dwinberg, near Wartenberg, Czechoslovakia (Smith, 1970)

第4表 布賀産ペロブスカイト中の
希土類元素

元 素	含 有 量 (%)
La	0.08
Ce	0.22
Pr	0.03
Nd	0.12
Gd	0.05

分析：石田清隆

第3図 電子線マイクロアナライザーによるペロブスカイトのX線像
1. 反射電子線像 (P : ペロブスカイト, S : スパイン石, G : ゲーレン石);
2, SiK α ; 3, FeK α ; 4, TiK α ; 5, AlK α ; 6, CaK α .

験の結果は第2表に示されている。比較のため同装置による Oka, Quebec 産のペロブスカイトの値と、文献による San Benito County, California 産のペロブスカイトの値を併記した。布賀産のものの軸長は、Oka 産のものよりやや少さく、San Benito County 産のものに近い。

化学分析の結果は第3表に示されている。分析値から求めた化学式は

$(\text{Ca}_{0.98} \text{K}_{0.02} \text{Fe}^{2+}_{0.02} \text{RE}_{0.01})_{1.03} (\text{Ti}_{0.97} \text{Al}_{0.01} \text{Si}_{0.01})_{0.99} \text{O}_{3.00}$ となり理想式の CaTiO_3 にほとんど一致している。第3表には比較のため文献値から希土類元素の少ない Smith の値が併記されている。

上記の式の中で RE としたものは希土類元素で、酸化物含量として 0.60% が含まれ、希土類中ではセリウムが多く、イットリウムおよび重希土の極端に少ない型の希土類配分を示す。第4表には石田清隆による、X 線ケイ光分析の値を示した。表中の5元素以外は微量のため同方法では定量できなかった。

電子線マイクロアナライザー（日立製作所、XMA5 型）による反射電子線像といくつかの元素の含有量に相当する像とを第3図に示した。Ca, Ti を主とし、Fe を少量含み、Si, Al をほとんど含まない様子が示されており、また成分に累帯構造その他の不均一のないことも示されている。

(昭和48年4月26日 受理)

文 献

- 1) 逸見吉之助・草地 功・沼野忠之：鉱物雑，10, 160-169 (1971)
- 2) 草地 功・沼野忠之・逸見吉之助：同 上，10, 170-180 (1971)
- 3) 同 上：同 上，10, 296-304 (1971)
- 4) 同 上：同 上，10, 355-357 (1971)
- 5) 草地 功：同 上，10, 357-360 (1971)
- 6) Murdoch, J.: Am. Mineral., 36, 573-580 (1951)
- 7) Smith, A. L.: Am. Mineral., 55, 264-269 (1970)