

Sun. Sep 22, 2019

Oral presentation S3: Mineralogy, Petrology and Economic Geology of Northeast Asia (Special Session)
--

9:15 AM - 12:00 PM JST | 12:15 AM - 3:00 AM UTC | A-117 East zone 1

S3: Mineralogy, Petrology and Economic Geology of Northeast Asia (Special Session)

Chairperson: Nobuhiko Nakano, Kosuke Naemura, Tatsuro Adachi

9:15 AM - 9:35 AM JST | 12:15 AM - 12:35 AM UTC

[S3-01] **[INVITED]** New geochronological data of grantoid rocks related with Cu-Mo porphyry deposit, south Mongolia*Jargalan Sereenen¹, Enkhjargal Boldbaatar¹, Tatsuro Adachi², Nobuhiko JAMS, regular member Nakano², Yasuhito Osanai² (1. MUST, 2. Kyushu UNiversity)

9:35 AM - 9:55 AM JST | 12:35 AM - 12:55 AM UTC

[S3-02] **[INVITED]** Gold resources of Mongolia*Enkh-Amgalan Chuluunkhuu¹, Jargalan Sereenen² (1. Mongolian Society of Economic Geologists, 2. Mongolian University of Science and Technology)

9:55 AM - 10:15 AM JST | 12:55 AM - 1:15 AM UTC

[S3-03] **[INVITED]** The bottom of cratonic lithosphere in Northeast Asia: the Rock record of evolution*Tatsuki Tsujimori^{1,2}, Nozomi Shinbori², Satoshi Okumura², Tohru Watanabe³, Hafiz U. Rehman⁴, Vladimir Malkovets⁵ (1. Tohoku Univ., CNEAS, 2. Tohoku Univ., Sci., 3. Univ. Toyama, Sci. Eng., 4. Kagoshima Univ., Sci. Eng., 5. Sobolev Inst. Geol. Mineral.)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[S3-04] The characteristics of zircon U-Pb ages for metamorphic and plutonic rocks in the Nagato tectonic belt, Yamaguchi

*Ippei Kitano¹, Yasuhito Osanai¹, Nobuhiko Nakano¹, Tatsuro Adachi¹, Ryosuke Kato^{2,3}, Vuong Bui³ (1. SCS, Kyushu Univ., 2. DIA CONSULTANTS, 3. ISGS, Kyushu Univ.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[S3-05] Permo-Triassic magmatic and metamorphic activities in Kannak complex, Kon Tum Massif, central Vietnam

*Masaaki Owada¹, Yasuhito Osanai², Nobuhiko Nakano², Ippei Kitano², Tatsuro Adachi² (1. Yamaguchi Univ. Sci., 2. Kyushu Univ.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[S3-06] Paleozoic subduction-accretion-collision orogenesis in the Mongolian Altai Mountains: Constraints from *P-T-t* and provenance of metapelites*Nobuhiko Nakano¹, Yasuhito Osanai¹, Sereenen Jargalan², Tatsuro Adachi¹, Kundyz Syeryekkhaan¹, Masaaki Owada³, M. Satish-Kumar⁴ (1. Kyushu Univ., 2. Mongolian Univ. Sci. Tec., 3. Yamaguchi Univ., 4. Niigata Univ.)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[S3-07] Anticlockwise pressure-temperature path for the Zavkhan eclogite in the NW Mongolia

*Kosuke Naemura¹, Javkhlan Otgonkhui² (1. Department of Geology and Mineralogy, Graduate School of Science, Kyoto University, 2. Chinese Academy of Geological Sciences)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[S3-08] Lithium Deposits of Mongolia

*Khashbat Dashtseren¹, Jargalan Sereenen¹ (1. Mongolian University of Science and Technology, MUST)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[S3-09] Metallogeny of Rare Earth Elements of Mongolia

Jargalan Sereenen¹, *Tamir Battogtokh¹ (1. Mongolian University of Science and Technology)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[S3-10] Coal deposits of Mongolia

*Ochirbat Magsarjav¹, Jargalan Sereenen² (1. Mongolian Society of Economic Geologists, 2. Mongolian University of Science and Technology)

Oral presentation | R1: Characterization and description of minerals

9:45 AM - 12:00 PM JST | 12:45 AM - 3:00 AM UTC | Lecture la Lecture

R1: Characterization and description of minerals

Chairperson: Masanori Kurosawa, Koichi Momma, Toshiro Nagase

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[R1-01] Calculation of EFG due to ligand oxygens nearest neighbors to Fe³⁺ in the M1 site of aegirine

*Keiji Shinoda¹, Yasuhiro Kobayashi² (1. Osaka City Univ. Sci., 2. Kyoto Univ. KURNS)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R1-02] An estimate of electric field gradient tensor of Fe²⁺ in M2 site of augite by Mössbauer microspectroscopy

*Daiki Fukuyama¹, Keiji Shinoda¹, Yasuhiro Kobayashi² (1. Osaka City Univ., 2. KURNS)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R1-03] Pattern indexing of electron diffraction based on dynamical effect

*Yusuke Seto¹, Masahiro Ohtsuka², Yohei Igami³, Akira Miyake⁴ (1. Kobe Uni. Sci., 2. Nagoya Uni. Eng., 3. Nagoya Uni. ImaSS., 4. Kyoto Uni. Sci.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R1-04] Precession electron diffraction method analysis of mineral

*Akira MIYAKE¹, Yusuke SETO², Yohei IGAMI³, Masahiro OHTSUKA⁴ (1. Kyoto Univ. Sci., 2. Kobe Univ., 3. Nagoya Univ., 4. Nagoya University)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R1-05] Background holes in wavelength-dispersive X-ray spectrometry using thallium acid phthalate analyzing crystal

*Takenori Kato¹, Mi-Jung Jeon² (1. Nagoya Univ. ISEE, 2. Core Res. Facility, PNU)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[R1-06] "Paraiba" tourmaline (1); The gemological definition and its geographic origin

*Hiroshi Kitawaki¹, Kentaro Emori¹ (1. Central Gem Laboratory)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R1-07] "Paraiba" tourmaline (2); Chemical analysis using LA-ICP-MS and its application for origin determination

*Kentaro Emori¹, Hiroshi Kitawaki¹ (1. Central Gem Laboratory)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R1-08] Two types of fine structure in the infrared OH-stretching bands of gedrite-group amphiboles

*Kiyotaka Ishida¹, Frank C. Hawthorne (1. Non)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R1-09] Chemical compositions of katoite from Tadano, Fukushima Prefecture, Japan

*Yasuyuki Banno¹, Michiaki Bunno² (1. AIST, 2. Univ. of Tokyo)

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

9:45 AM - 12:00 PM JST | 12:45 AM - 3:00 AM UTC | Lecture 1b Lecture

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takaaki Kawazoe, Hiroaki Ohfuji

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[R3-01] Effect of the pressure scale problem on the core density deficit

*Takeshi Sakai¹ (1. GRC, Ehime Univ.)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R3-02] Structures of amorphous hydrous sodium silicates under pressure

「発表賞エントリー」

*Tomonori Ohashi¹, Tatsuya Sakamaki¹, Ken-ichi Funakoshi², Takanori Hattori³, Asami Sano-Furukawa³, Miki Muranushi¹, Chikara Shito⁴, Osamu Ikeda¹, Yoshiaki Ito¹, Yuki Shibazaki⁵, Akio Suzuki¹ (1. Tohoku Univ., Sci., 2. CROSS, 3. JAEA, 4. Univ. Tokyo, Sci., 5. NIMS)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R3-03] Compositional convection and solidification modes of the Fe-S core

*Satoru Urakawa¹, Hidenori Terasaki² (1. Okayama Univ., 2. Osaka Univ.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R3-04] **Argon cycle in Earth's interior***Shigeaki Ono¹ (1. JAMSTEC)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R3-05] High-temperature heat capacity measurement of Mg₂SiO₄ wadsleyite*Hiroshi Kojitani¹, Yuki Tsunekawa¹, Masaki Akaogi¹ (1. Gakushuin Univ. Sci.)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[R3-06] **The stability of Fe₅O₆ and Fe₄O₅ at high pressure and temperature**Koutaro Hikosaka², *Ryosuke Sinmyo^{1,2}, Kei Hirose^{2,3}, Takayuki Ishii⁴, Yasuo Ohishi⁵ (1. Meiji Uni., 2. U. Tokyo, 3. Tokyo Tech., 4. BGI, 5. JASRI)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R3-07] High-pressure phase relations in chromite spinel-bearing systems

Kazuaki Yoshida¹, Hiroshi Kojitani¹, *Masaki Akaogi¹ (1. Gakushuin Univ.)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R3-08] Single crystal synthesis of δ-(Al,Fe)OOH

*Takaaki Kawazoe^{1,2}, Itaru Ohira^{3,4}, Takayuki Ishii², Akio Suzuki³, Eiji Ohtani³ (1. Hiroshima Univ., Sci., 2. Univ. Bayreuth, BGI, 3. Tohoku Univ., Sci., 4. Carnegie Institution of Washington)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R3-09] Dislocation creep of dry orthopyroxene aggregates under high P-T conditions

*Yumiko Tsubokawa¹, Tomohiro Ohuchi¹, Yuji Higo², Yoshinori Tange², Tetsuo Irifune¹ (1. Ehime Uni. GRC, 2. JASRI)

Oral presentation | R1: Characterization and description of minerals

2:00 PM - 3:00 PM JST | 5:00 AM - 6:00 AM UTC | Lecture Ia Lecture

R1: Characterization and description of minerals

Chairperson:Ysuyuki Banno

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[R1-10] Sauconite and fraipontite from Kiura mine, Oita Prefecture, Japan

*Hiroki Ide¹, Siichiro Uehara¹, Yohei Shirose² (1. Kyushu Univ., Fac. Sci., Dept. Earth & Planet Sci., 2. Kyoto Univ., Mus.)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R1-11] A re-examination on kobeite-(Y) for the redefinition

*Ritsuro Miyawaki¹, Toshiaki Shimura², Koichi Momma¹, Satoshi Matsubara¹, Akira Kato¹ (1. National Museum of Nature and Science, 2. Yamaguchi Univ.)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R1-12] Texture analyses of pyrrhotite pseudomorphs from Hakurei site, Okinawa

*Toshiro Nagase¹, Tatsuo Nozaki², Yutaro Takaya³, Jun-ichiro Ishibashi⁴, Hidenori Kumagai², Leina Maeda² (1. Tohoku Uni. Museum, 2. JAMSTEC, 3. Waseda Univ., 4. Kyusyu Univ.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R1-13] Nevadaite from Ishidera, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan

*Yohei Shirose¹, Satomi Enju³, Kenji Tsuruta⁴, Norimasa Shimobayashi² (1. Kyoto Uni. Mus., 2. Kyoto Uni. Sci., 3. Ritsumeikan Uni., 4. Kyoto City Univ. Arts.)

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

2:00 PM - 3:00 PM JST | 5:00 AM - 6:00 AM UTC | Lecture Ib Lecture

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson:Ryosuke Shinmyo

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[R3-10] Olivine-spinel transformation under shear deformation: Conditions for transformation-induced weakening

*Kubo Tomoaki¹, Kazuya Moriyama¹, Yuichiro Mori¹, Masahiro Imamura¹, Sanae Koizumi², Yu Nishihara³, Akio Suzuki⁴, Yuji Higo⁵, Yoshinori Tange⁵ (1. Kyushu Univ., Sci, 2. Tokyo Univ., ERI, 3. Ehime Univ., GRC, 4. Tohoku Univ., Sci, 5. JASRI)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R3-11] UHP pseudotachylyte and nanodiamond

*Tadao NISHIYAMA¹, Kouhei Unoki¹, Ukyo Nishi¹, Tomoya Fujimoto¹, Akira Yoshiasa¹, Hiroaki Ohfuji², Masami Terauchi³ (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 2. Geodynamics Reserach Center, Ehime University, 3. Institue of Multidisciplinary Reserach for Advanced Materials)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R3-12] Mineralogical characteristics of nano-polycrystalline diamond in pseudotachylyte from Nishisonogi metamorphic rock

*Hiroaki Ohfuji¹, Tadao Nishiyama² (1. GRC, Ehime Univ., 2. Kumamoto Univ., Sci)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R3-13] Characteristics and problems of quantitative chemical analysis in ATEM part 2

*Kiyoshi Fujino¹, Hiroaki Ohfuji¹ (1. GRC, Ehime Univ.)

Oral presentation | S3: Mineralogy, Petrology and Economic Geology of Northeast Asia (Special Session)

📅 Sun. Sep 22, 2019 9:15 AM - 12:00 PM JST | Sun. Sep 22, 2019 12:15 AM - 3:00 AM UTC | 🏠 A-117 East zone 1

S3: Mineralogy, Petrology and Economic Geology of Northeast Asia (Special Session)

Chairperson: Nobuhiko Nakano, Kosuke Naemura, Tatsuro Adachi

[座長]

中野 伸彦 : S3-01~S3-03

苗村 康輔 : S3-04~S3-06

足立 達朗 : S3-07~S3-10

9:15 AM - 9:35 AM JST | 12:15 AM - 12:35 AM UTC

[S3-01] **[INVITED]** New geochronological data of grantoid rocks related with Cu-Mo porphyry deposit, south Mongolia

*Jargalan Sereenen¹, Enkhjargal Boldbaatar¹, Tatsuro Adachi², Nobuhiko JAMS, regular member Nakano², Yasuhito Osanai² (1. MUST, 2. Kyushu UNiversity)

9:35 AM - 9:55 AM JST | 12:35 AM - 12:55 AM UTC

[S3-02] **[INVITED]** Gold resources of Mongolia

*Enkh-Amgalan Chuluunkhuu¹, Jargalan Sereenen² (1. Mongolian Society of Economic Geologists, 2. Mongolian University of Science and Technology)

9:55 AM - 10:15 AM JST | 12:55 AM - 1:15 AM UTC

[S3-03] **[INVITED]** The bottom of cratonic lithosphere in Northeast Asia: the Rock record of evolution

*Tatsuki Tsujimori^{1,2}, Nozomi Shinbori², Satoshi Okumura², Tohru Watanabe³, Hafiz U. Rehman⁴, Vladimir Malkovets⁵ (1. Tohoku Univ., CNEAS, 2. Tohoku Univ., Sci., 3. Univ. Toyama, Sci. Eng., 4. Kagoshima Univ., Sci. Eng., 5. Sobolev Inst. Geol. Mineral.)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[S3-04] The characteristics of zircon U–Pb ages for metamorphic and plutonic rocks in the Nagato tectonic belt, Yamaguchi

*Ippei Kitano¹, Yasuhito Osanai¹, Nobuhiko Nakano¹, Tatsuro Adachi¹, Ryosuke Kato^{2,3}, Vuong Bui³ (1. SCS, Kyushu Univ., 2. DIA CONSULTANTS, 3. ISGS, Kyushu Univ.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[S3-05] Permo-Triassic magmatic and metamorphic activities in Kannak complex, Kon Tum Massif, central Vietnam

*Masaaki Owada¹, Yasuhito Osanai², Nobuhiko Nakano², Ippei Kitano², Tatsuro Adachi² (1. Yamaguchi Univ. Sci., 2. Kyushu Univ.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[S3-06] Paleozoic subduction–accretion–collision orogenesis in the Mongolian Altai Mountains: Constraints from *P–T–t* and provenance of metapelites

*Nobuhiko Nakano¹, Yasuhito Osanai¹, Sereenen Jargalan², Tatsuro Adachi¹, Kundyz Syeryekkhaan¹, Masaaki Owada³, M. Satish-Kumar⁴ (1. Kyushu Univ., 2. Mongolian Univ. Sci. Tec., 3. Yamaguchi Univ., 4. Niigata Univ.)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[S3-07] Anticlockwise pressure-temperature path for the Zavkhan eclogite in the NW Mongolia

*Kosuke Naemura¹, Javkhlan Otgonkhoo² (1. Department of Geology and Mineralogy, Graduate School of Science, Kyoto University, 2. Chinese Academy of Geological Sciences)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[S3-08] Lithium Deposits of Mongolia

*Khashbat Dashtseren¹, Jargalan Sereenen¹ (1. Mongolian University of Science and Technology., MUST)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[S3-09] Metallogeny of Rare Earth Elements of Mongolia

Jargalan Sereenen¹, *Tamir Battogtokh¹ (1. Mongolian University of Science and Technology)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[S3-10] Coal deposits of Mongolia

*Ochirbat Magsarjav¹, Jargalan Sereenen² (1. Mongolian Society of Economic Geologists, 2. Mongolian University of Science and Technology)

[INVITED]

New geochronological data of granitoid rocks related with Cu-Mo porphyry deposit, south Mongolia

Jargalan S*, Enkhjargal B (MUST), Adachi T, Nakano N, Osanai Y (Kyushu University)

Copper deposit is main source of world copper production and they genetically links with magmatic arc environment formed under subduction tectonic setting. During long history of evolution of Euro-Asian super continent, in the territory of south Mongolia developed Paleo Asian ocean in Paleozoic period and due to the subsequent subduction a lot of copper, copper-molybdenum and copper-gold porphyry deposits were formed. Therefore, Mongolia is one of the most promising country with porphyry type copper deposits. Regarding to the regional tectonic setting, traditionally, the territory of Mongolia is subdivided into a northern and southern domains. The southern domain is dominated by Lower to Middle Paleozoic arc related volcanic and volcano-clastic rocks with fragments of ophiolites and serpentinite mélanges and contains five island arc terranes, which are from west to east Baitag, Edrene, Gurvansaikhan, Mandal-Ovoo and Yonshoo.

We studied geochemistry and geochronology of granitoid rocks, which show close relation with porphyry type mineralization distributed along the above mentioned arc terranes. Our study includes thirty granitoid rocks from five porphyry deposits (Nariin khudag, Kharmagtai, Khul morit, Shaliin khudag and Khatsavch) and eighteen porphyry occurrences (Bronze fox, Ikh Shankh, Davaa ull, Javkhlant etc). The result of geochemical analyses indicates that rocks have subalkalic affinity with medium to high potassium calc-alkaline feature. On tectonic discrimination diagram all plots within subduction tectonic setting. The U-Pb measurements on zircon were conducted using LA-ICP-MS at Kyushu university. Result of U-Pb measurement shows that age of rocks vary from 302.1 ± 3.1 Ma (Ulaan tolgoi occurrence) to 370.7 ± 4.1 Ma (Bunkhan khudag occurrence), which can be roughly divided into three main age span as Late Devonian, Early and Late Carboniferous. Age of granitoid rocks in Edrene and Baitag terrane are similar and show narrow time span ranging from 317.5 ± 3.7 Ma (Olonbulag deposit) to 327 ± 3 Ma (Shalyn khudag deposit). In other side age of porphyry related granitoids in Mandal-Ovoo and Gurvaisaikhan terrane show wide range. Result of our study on geochemistry and geochronology of granitoid rocks, related with porphyry deposits, similar with some records on age and geochemistry in south Mongolia and it is vital importance for further study of Central Asian Orogenic Belt as well as reconstruction of paleo geo environment and related porphyry mineralization.

Keywords: porphyry, subduction, island arc, geochemistry, geochronology

*Corresponding author: sjrqln@gmail.com

[INVITED]

Gold resources of Mongolia

Enkh-Amgalan Ch* (Mongolian Society of Economic Geologists), Jargalan S (Mongolian University of Science and Technology)

Mongolia has considerable reserves and resources. Gold mining activity started since late XIX century, but it has significant role in country's economy only for the last 25 years. Main study of gold mineralization and mineral exploration started from 1960's and nowadays the statistic of various stage geological research indicate that there are more than 1400 localities of gold deposits and occurrences and half of them are placer gold. Dejidmaa et al (2002) compiled mineral map of Mongolia and they subdivided gold mineralization into 8 main mineralization types: 1/ volcanic associated massive sulphide; 2/epithermal; 3/scarn; 4/vein; 5/ regional metamorphism related; 6/granitoid related; 7/placer and 8/paleoplacer. Distribution of gold deposits and occurrences depends on mineralization type, but genetically shows linear form along the independent geotectonic unit, or bigger fault zone. Gold mineralization took place, with varying intensity in various metallogenic epochs. Two main types of gold mineralization are familiar in country which are placer gold and hard rock gold.

The placer gold deposits explored at a sufficient level and they are in active exploitation. Main placer gold deposits are located along flood plain in the Zaamar, Bayankhongor, Tolgoit, Ulz and Khangai area. Gold placers mined in large open-pit operations contain 1 to 5 grams of gold per cubic metric alluvial material and is mined from 5 to 80 m of depth. The hard rock gold deposits are prospected at low level and have reasonable potential to explore. Only Boroo gold hard rock deposit is produced over 70 tons of gold and others are under development stage. Besides of placer and hard rock gold deposits gold is mined from porphyry type copper mine. The main example is Oyu Tolgoi copper-gold porphyry deposit in south Mongolia, which has great resource and one of the world's largest copper mine.

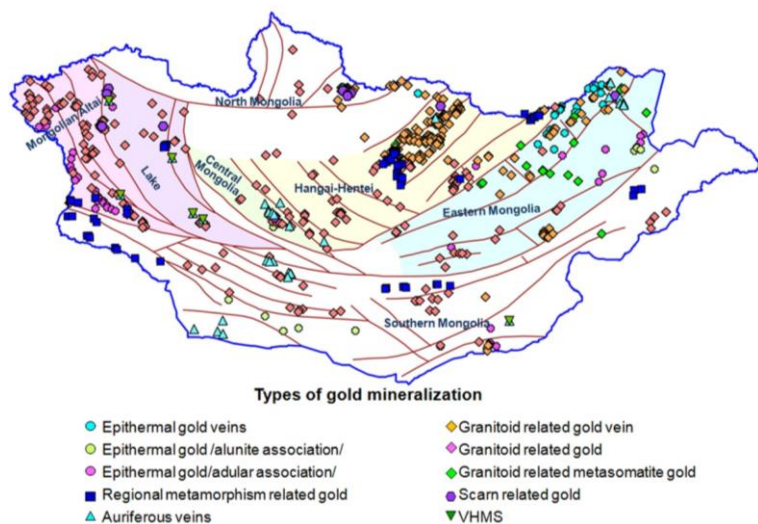


Figure 1. Distribution of gold mineralization of Mongolia with bigger faults and main metallogenic belts:

Keywords: Placer gold, hard rock gold, Mongolia,

*Corresponding author: Ch. Enkh-Amgalan chenkhamgalan@yahoo.com

[招待講演] 安定陸塊の底が記録する東北アジアの進化史

辻森 樹^{*1,2}, 新堀 希望^{2†}, 奥村 聡², 渡邊 了³,

レーマン H.U.⁴, マリコベッツ V.G.⁵

(¹ 東北大・東北アジア,² 東北大・理・地学,³ 富山大・理工・地球,

⁴ 鹿児島大・理工・地球環境,⁵ ソボレフ地質学鉱物学研究所, [†] 現所属 株式会社 SHIFT)

The bottom of cratonic lithosphere in Northeast Asia: the Rock record of evolution

Tatsuki TSUJIMORI^{*1,2}, Nozomi SHINBORI², Satoshi OKUMURA², Tohru WATANABE³,
Hafiz U. REHMAN⁴, Vladimir MALKOVETS⁵

(¹ CNEAS, Tohoku Univ., ² Dept. Earth Sci., Tohoku Univ. ³ Dept. Earth Sci, Univ. Toyama, ⁴ Dept.
Earth Env. Sci, Kagoshima Univ., ⁵ Sobolev Inst. Geol. Mineral., SB RAS)

東北アジアは複数の大陸地塊の集合で形成され、ユーラシア大陸のかなりの面積を占める。過去四半世紀の間に表層の地質と岩石の研究が飛躍的に進み、東北アジアの広域的な地質とテクトニクス全貌が加速度的に明らかになりつつある。表層地質の情報、大陸プレート内玄武岩の地球化学的情報、地震波トモグラフィーが推定するマントル構造などが互いに紐付けられて解釈される時代となり、ユーラシア大陸の一部としての東北アジアの理解が、過去の超大陸形成の過程で起きうる諸プロセスの解明の手助けとなる。

東北アジアの地質を巨視的に見ると、太古代の大陸地塊の縁辺部、又は地塊内部には原生代の造山帯が存在し、それらを取り囲むように顕生代の造山帯が発達する。顕生代の造山作用は大陸地塊の縁辺部で陸塊の成長を促進してきた一方、縁辺部は大陸リソスフェア薄化や構造浸食など大陸地塊の破壊の場として機能してきた。大陸地塊縁辺部におけるプレート沈み込みは、縁辺部だけでなく、太古代の大陸地塊の底、すなわち大陸リソスフェアマントル最下部物質に流体を媒介として痕跡を残してきた。本講演ではシベリア

地塊のキンバレー岩産のざくろ石かんらん岩捕獲岩が記録する安定陸塊の底の情報について紹介する。

シベリア地塊のリソスフェア最下部を構成するざくろ石かんらん岩は、マイロナイト化が著しく、Cr に富むざくろ石 (9 wt% Cr₂O₃) とアルミに乏しい直方輝石を特徴的に含み、ポーフィロクラストは圧力 6 GPa・温度 1220°C の平衡条件を示す。ざくろ石は Y・Zr に乏しく、枯渇マントルに特徴的な組成を示す。細粒かんらん石の結晶方位定向配列は C タイプで特徴付けられ、変形かんらん岩の封圧下での弾性波速度 ($V_p = 7.27\text{--}8.04$ km/s) と矛盾しない。C タイプの要因となった流体の関与は、ざくろ石のリムで Sr や LREE の付加が認められる事とも調和的で、変形には流体の関与が強く示唆される。ところが、赤外分光による細粒かんらん石の H₂O の含水量は 11 µg/g と‘ドライ’で、単斜輝石 (114 µg/g) と直方輝石 (16 µg/g) も同様であった。このように、安定陸塊の底は大陸の集合過程で、‘ウェット’ (高含水量) から広域的に‘ドライ’に変化することがあり得る。

Keywords: NE Asia, continental lithospheric mantle, garnet peridotite xenolith, Siberia Craton

***Corresponding author:** tatsukix@tohoku.ac.jp

山口県長門構造帯に産する変成岩・深成岩類の ジルコン U-Pb 年代の特徴

北野 一平^{1*}, 小山内 康人¹, 中野 伸彦¹, 足立 達朗¹, 加藤涼介^{1,2},

Bui Thi Sinh Vuong¹ (¹九州大, ²(株)ダイヤコンサルタント)

The characteristics of zircon U-Pb ages for metamorphic and plutonic rocks in the Nagato tectonic belt, Yamaguchi

Ippei Kitano^{1*}, Yasuhito Osanai¹, Nobuhiko Nakano¹, Tatsuro Adachi¹, Ryosuke Kato²,

Vuong Bui Thi Sinh¹ (¹Kyushu Univ., ²DIA CONSULTANTS)

長門構造帯は西南日本山口県西部に位置し、北北東-南南西方向に狭長な分布を示す地質体であり、変成岩・深成岩類を伴う蛇紋岩メランジェ、三郡-蓮華帯相当の結晶片岩類、およびペルム紀の付加体から構成される(例えば梶島ほか、1993)。南東部でトリアス系美祢層群とは高角断層を介し、北西部でジュラ系豊浦層群に被覆されている(例えば梶島ほか、1993)。蛇紋岩中の花崗岩類は約 400 Ma の白雲母 K-Ar 年代を示すことから(例えば福富、2008)、長門構造帯は日本最古に相当する地質体とみなされており、その地質学的な特徴とペルム紀付加体中の微化石解析から、しばしば飛騨外縁帯に対比されている(例えば磯崎・田村、1989)。しかしながら、蛇紋岩メランジェ中の変成岩および深成岩類ブロックに関して、帰属を検証した例は少ない。そこで、本研究は長門構造帯の変成岩類および深成岩類から、LA-ICP-MS ジルコン年代測定を行い、これらの年代学的特徴を明らかにした。

長門構造帯の北部三隈地域、中央部台地域および南部豊ヶ岳地域の調査を行い、三隈地域の角閃岩(119T03C)、台地域の変形花崗岩(11902D: 含ザクロ石-黒雲母-白雲母花崗岩、119T06D: 含緑簾石-黒雲母-白雲母花崗岩)、豊ヶ岳地域の砂泥質片岩(12001: 緑簾石-白雲母-緑泥石片岩、120T01O: 緑泥石-白雲母片岩) および変形石灰珪質岩(120T01S, 120T01U: アクチノ閃石石灰珪質岩) からジルコンを分離し年代測定を行った。

三隈地域の角閃岩(119T03C)中のジルコ

ンは、自形で弱いセクター構造の内部組織を呈し約 460 Ma の年代を示した。台地域の変形花崗岩(11902D, 119T06D)中のジルコンは共通して自形で波動累帯構造の内部組織を示し、約 470-460 Ma に集中した年代値が得られた。一方で、豊ヶ岳地域の砂泥質片岩(12001, 120T01O)および変形石灰珪質岩(120T01S, 120T01U)では、自形で波動累帯構造の内部組織のジルコンが卓越するものの、多様な形状および内部組織を示すジルコンが認められる。砂泥質片岩(12001, 120T01O)からは 670-650, 490-410 Ma、変形石灰珪質岩(120T01S, 120T01U)からは、2460-2430, 1900-910, 660-400 Ma の幅広い年代が得られ、共通して 470-420 Ma の卓越した年代ピークが検出された。

これらの長門構造帯の変成岩・深成岩類の年代学的特徴は、飛騨外縁帯よりもむしろ黒瀬川構造帯の蛇紋岩中に産する変成岩類および圧碎花崗岩類のそれと極めて類似している(Yoshimoto et al., 2013; 小山内ほか、2014)。さらに、年代だけでなく蛇紋岩メランジェ中に高温変成岩としての角閃岩、およびザクロ石・両雲母を含むアルミナスな圧碎花崗岩類が存在する点でも飛騨外縁帯ではなく黒瀬川構造帯に対比可能である。以上の点から、長門構造帯は黒瀬川構造帯と同一の起源をもち同一のテクトニクスで形成した可能性が強く示唆される。

Keywords: zircon ages, metamorphic rocks, plutonic rocks, Nagato tectonic belt, Yamaguchi

*Corresponding author: 3GS14010G@gmail.com

ベトナム・コンツム地塊, カンナック岩体 ペルム紀–三畳紀, 火成作用と変成作用の関係

大和田正明* (山口大学), 小山内康人, 中野伸彦, 北野一平,
足立達朗 (九州大学)

Permo-Triassic magmatic and metamorphic activities in Kannak complex, Kon Tum Massif, central Vietnam

Masaaki Owada* (Yamaguchi Univ.), Yasuhito Osanai, Nobuhiko Nakano, Ippei Kitano, Tatsuro Adachi (Kyushu Univ.)

The Kon Tum Massif, central Vietnam, contains various types of magmatic and metamorphic rocks, the latter including ultrahigh- to high-temperature units. The Late Permian–Early Triassic metamorphic rocks in the massif correspond well with the metamorphic characteristics of a collision between the Indochina and South China cratons in terms of P–T evolutions and the timescales of deformation. However, the relationships between metamorphism and magmatic activities are still unclear. As such, we have performed zircon U–Pb geochronological investigations of granitic rocks and reevaluated previously reported monazite Th–U–Pb electron microprobe dating to unravel Permo–Triassic tectonothermal event and elucidate magmatic processes and tectonic implications of the Kon Tum Massif. The U–Pb LA-ICP-MS geochronological analyses of zircon obtained from two samples of garnet granite yielded magmatic ages of 239.6 ± 3.9 Ma and 243.5 ± 3.4 Ma, respectively. In consideration of igneous activities in the Kon Tum Massif, the base of massif, already thickened by the collision, was situated on the place of underplating plume-related magma. As a result, such magma induced the high- to ultrahigh-temperature metamorphism and crustal melting during the Late Permian to Early Triassic, 260–240 Ma.

中部ベトナムコンツム地塊には、高温～超高温変成作用を被った変成岩類や各種火成岩類が分布する。コンツム地塊カンナック岩体の変成岩類はピーク変成作用時に 1.2 GPa で 1050 °C に達していた (Osanai et al., 2004, 2008)。このテクトニック事変は、ペルム紀末から三畳紀はじめにかけて怒った南中国地塊とインドシナ地塊の衝突によるとされた (Osanai et al., 2008)。しかしながら、変成作用と火成活動との関係には、不明な点も多い。そこで、本研究では、花崗岩のジルコン U–Pb 年代を求めた。あわせて、すでに Owada et al. (2006) によって公表された変成岩と花崗岩の U–Th–Pb 化学年代を再評価し、カンナック岩体の火成・変成史を検討した。分析試料は、カンナック岩体を流れる Ba river に沿って露出する花崗岩類と泥質グラニュライトである。今回新たに分析したざくろ石花崗岩のジル

コン U–Pb 年代 (LA-ICP-MS, 九州大学・比文院) は、それぞれ 239.6 ± 3.9 Ma と 243.5 ± 3.4 Ma である。また、モナザイトの化学年代によれば、泥質グラニュライトの変成年代は 255 Ma で、後退変成作用の時期は 233 Ma である。カンナック岩体から得られた火成・変成年代を考慮すると、超高温変成作用の年代は 260～250 Ma に起こり、高温変成作用は 255～240 Ma に起こったと想定される。

Owada et al. (2016) は火成活動の原因をマントルブルームに求め、衝突によって厚化した下部地殻中に貫入するマグマによって超高温に達する変成作用や地殻の溶融を引き起こしたとした。すなわち、南中国地塊とインドシナ地塊の衝突事変は 260 Ma 頃には始まり、そして、火成活動と変成作用は同じタイミングで 240 Ma まで継続したと推察される。

Keywords: The Kon Tum Massif, granitic rocks, pelitic gneiss, monazite EMP dating, zircon U–Pb dating

*Corresponding author: owada@yamaguchi-u.ac.jp

モンゴルアルタイ山脈の泥質変成岩に記録された古生代・

沈み込み一付加一大陸衝突に伴う造山運動

中野伸彦・小山内康人（九州大）・S. Jargalan（モンゴル科学技術大）・

足立達朗・K. Syeryekkhaan（九州大）・大和田正明（山口大）・

M. Satish-Kumar（新潟大）

Paleozoic subduction–accretion–collision orogenesis in the Mongolian Altai Mountains: Constraints from P – T – t and provenance of metapelites

N. Nakano*, Y. Osanai (Kyushu Univ.), S. Jargalan (Mongolian Univ. Sci. Tec.), T. Adachi, K. Syeryekkhaan (Kyushu Univ.), M. Owada (Yamaguchi Univ.), M. Satish-Kumar (Niigata Univ.)

Amphibolite-facies pelitic gneisses are major lithology in the metamorphic belt from the Mongolian Altai Mountains in the Central Asian Orogenic Belt. Based on the widespread monazite EPMA dating, the metamorphosed pelitic gneisses are chronologically divided into three groups, which are pelitic gneisses metamorphosed at *c.* 360 Ma, *c.* 260 Ma, and both. Based on the analyses of andalusite-, sillimanite-, and kyanite-bearing metapelite, the *c.* 260 Ma metamorphism is characterized by a hairpin-shaped anti-clockwise evolution; from prograde of $\sim 520^{\circ}\text{C}$ at 2.5 kbar via peak of 600°C at 6 kbar until $\sim 510^{\circ}\text{C}$ at 3 kbar. On the other hand, kyanite- and sillimanite-bearing metapelites containing *c.* 360 Ma monazite grains suggest complex metamorphic history at this period. Although the all rock types experienced compressional evolution, the compression occurred at different crustal levels. One type represents compression at low- P conditions (~ 5.2 to 7.2 kbar) under moderate- T conditions (~ 620 – 660°C). In contrast, another rock type was formed during compression at higher P with similar T conditions (~ 7.0 to 8.9 kbar at ~ 600 – 640°C). The different metamorphic gradient has been considered to be due to the presence of ridge subduction in the Altai Range. The subducted ridge could supply heat to the accretionary wedge and produced new geotherm at *c.* 360 Ma (Nakano et al., 2015). The detrital zircon ages of *c.* 360 Ma metapelites show same provenance to the Devonian accretionary prism. Those of *c.* 260 Ma metapelites are also essentially similar to them (sharp peaks of 510–490 Ma and broad peaks of 900–800 Ma), whereas *c.* 260 Ma ones are characterized by abundant Proterozoic zircons (56 %) and older age of the youngest zircon (*c.* 460 Ma) than *c.* 360 Ma metapelites (20 % and *c.* 364 Ma, respectively). The results require the following sequence of events. (1) Subduction of an oceanic plate beneath a microcontinental block from at least 510 Ma. (2) Growth of volcanic front due to ongoing subduction and arc magmatism until *c.* 360 Ma, which became barrier for transportation of older continental material into trench. (3) Burial of the youngest accretionary wedge at *c.* 360–350 Ma with different metamorphic gradients due to ridge subduction. (4) Rollback of the trench and arc magmatism in the upper (older) part of the accretionary wedge during the late Permian. (5) Continental collision and burial of heated accretionary wedge at *c.* 270–260 Ma.

Keywords: metamorphic rocks, subduction–accretion–collision, Altai Mountains, Mongolia

*Corresponding author: n-nakano@scs.kyushu-u.ac.jp (N. Nakano)

モンゴル北西部のザフハンエクロジヤイトが経験した 反時計回りの温度圧力履歴

苗村 康輔* (京都大学・理) & O. ジャフハラン (中国地質科学院)

Anticlockwise *P-T* path for the Zavkhan eclogite in the NW Mongolia

Kosuke Naemura* (Kyoto University) & Javkhlan, O. (Chinese Acad. Geol. Sci.)

Contrary to the prograde-type *P-T* path of subduction zone eclogites, the Zavkhan eclogite in the NW Mongolia, whose peak *P-T* condition was estimated at 480 °C and 2 GPa, was transformed from the former kyanite-bearing amphibolite paragenesis (>600 °C) by an anti-clockwise *P-T* path.

典型的なエクロジヤイトの温度圧力経路は、ローソン石や藍閃石を含んだ青色片岩が脱水分解し緑簾石エクロジヤイトへと相転移する累進変成経路である。一方、チリ南部やザグロス山脈における研究から、高温の角閃岩が冷却した結果エクロジヤイトが形成されうることが明らかとなってきた。これらのレビューを踏まえ、本発表はモンゴル北西部のエクロジヤイトの温度圧力履歴を紹介する。ザフハン・エクロジヤイトでは、オンファス輝石(Jd<42 モル) がカルシウムに富んだざくろ石(Gros>30 モル), バロワ閃石, 白雲母(Si=3.4 apfu, O=11), 石英, 緑簾石, ルチルと少量の燐灰石、方解石, 赤鉄鉱と共存し、部分的に角閃岩相の共生に置換されている。エクロジヤイトになるまでに岩石が経験した温度圧力履歴を調べるために、ざくろ石のゾーニングと包有物の関係を検討した。まず Mn に富むざくろ石・コア部(Spes₂₋₁₆Gros₃₀₋₃₅Pyr₂₋₄)は藍晶石とパラゴナイト、方解石、石英を含むが緑簾石を欠いている。ざくろ石のマントル部(Spes_{<2} Gros₃₅₋₄₀Pyr₄₋₆)は、緑簾石や塩素に富むホルンブレンド、稀に曹長石が包有され、石英を多く含む。

ラマン分光法で測定した結果、内圧パラメータ Δw_1 [1]が約 8~10 シフトしていることが判明した。ざくろ石マントル外縁部(Gros₃₀₋₃₇Pyr₆₋₁₀)ではオンファス輝石とバロワ閃石が包有されて、リム部(Gros₃₀Pyr₁₁₋₁₄)は上昇時の角閃岩相で形成されたと考えられる。これらの情報から温度圧力履歴を復元すると、まずエクロジヤイト条件(ざくろ石マントル最外縁部に相当)は地質温度圧力計を用いて約 480 度・2 GPa と推定された。次に、ざくろ石マントル内縁部の形成条件は、角閃石・斜長石温度計と石英ラマン圧力計を用いて、約 550-590°C・1.4-1.8 GPa と推定された。この結果から、ざくろ石コア部は、Paragonite + Quartz = Albite + Kyanite + H₂O の反応曲線の右辺 (1GPa だと 660 度以上)で形成されたと推定される。従って、藍晶石を含む角閃岩が冷却・増圧した結果、エクロジヤイトが形成されることが判明した。ザフハンエクロジヤイトが記録する冷却イベントは、オホーツクプレートの表面温度が数千万年の時間スケールで冷却したことを示唆する。

Key words: Anti-clockwise *P-T* path, eclogite

[1] Enami et al., (2007), Am.Min. 92. pp. 1303-1315.

Lithium Deposits of Mongolia

Khashbat Dashtseren^{1*}, Jargalan Sereenen¹

¹Mongolian University of Science and Technology, Mongolia

khashbat.d@must.edu.mn

Due to the rapid growth of population and environmental issues, the traditional source is being rejected, whereas renewable resources are being accepted year by year following the increase in energy demand. As the demand for renewable energy grows, the storage is considered crucial for the technological development and environment. The most important means of storing energy is the lithium battery and the capacitor, therefore the significance is high for conducting studies on the most important raw material of lithium battery and assessing its future prospect.

Future global demand for lithium is difficult to forecast, most projections are for increasingly positive trends. Certainly, the progression of increasing consumption over the last decade points to comparable or greater demand into the future. The primary growth in demand has been driven using lithium in rechargeable batteries, not only for electronic devices but also for electric vehicles and storage of renewable and other energies.

In Mongolia, lithium mineralization is relatively low, but in recent years companies have started research in various level. Current studies have found three deposits, seven occurrences and some anomalies mineralized areas associated with pegmatite related silicate ores and sedimentary rocks.

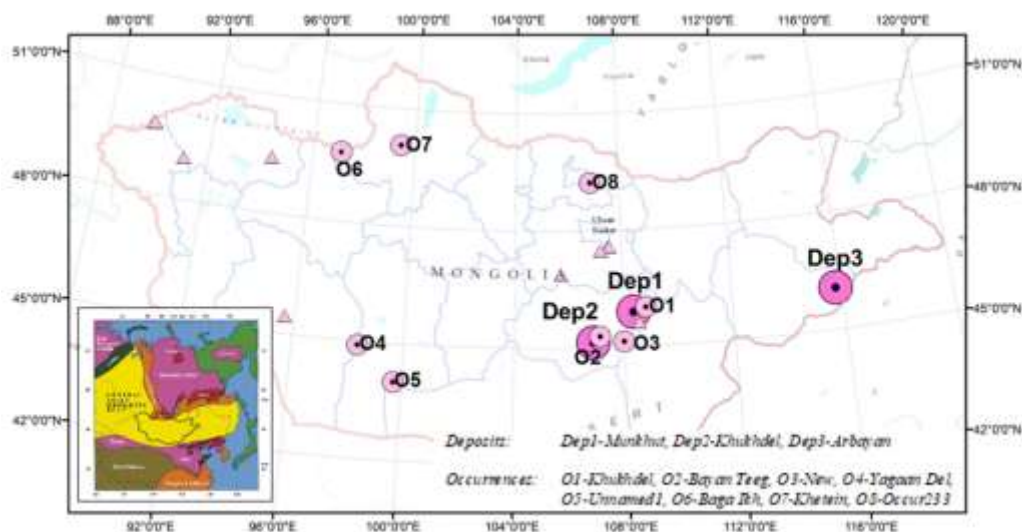


Figure 1. Location map of lithium deposits and occurrences

Lithium deposits have three different types and those related with Jurassic sediments, lithium bearing pegmatite and basic metal bearing greisen. Major lithium minerals showed lithium bearing micas, lepidolite, and zinnwaldite. Lithium grades of deposits are Li 0.3-1.0% Munkhut, Li 0.3% Khukhdel and Li 0.4% Arbayan. All lithium occurrences are related with lithium bearing pegmatites and associated silicate minerals are lepidolite and spodumene. Lithium grades of occurrences are Li 0.27-0.30% Khukhdel, Li 1.71-2.15% Bayanteeg, Li 0.3-0.6% New, Li 0.1-1.0% Yagaandel, Li 0.1% Unnamed1, Li 1.0% Baga Ikh, Li 0.04-0.15 Khetain and Li 1.0% Occur233.

In Central Mongolia, the Khukh Del deposit (KDD) related sedimentary rocks has around 37,700 tons of confirmed lithium resource in 122,300 tons of ore. As for the Munkhtiin Tsagaan Durvuljin (MTD) deposit related lithium bearing pegmatite, the Mineral Resources and Petroleum Authority of Mongolia reported that the deposit has actual reserves of 14,575 tons in 2.2 million tons of ores.

Keywords: Lithium, Pegmatite, Lepidolite

Metallogeny of Rare Earth Elements of Mongolia

Jargalan S and Tamir B*, Mongolian University of Science and Technology

Rare earth elements (REE) are widely used in high technologies, medical devices, and military defense systems, and are especially indispensable in emerging clean energy. Along with the growing market of green energy in the next decades, global demand for REE increases continuously. A number of geological processes can lead to concentration of REEs in specific types of rock. Understanding the distribution and origin of REE deposits and identifying and quantifying REE resources have become strategic priorities of Mongolia. Unlike other metals such as gold, copper etc, the REEs were not discovered and relatively poorly studied in Mongolia. Result of various types of geological study including geological mapping and academic research and exploration reports indicate that we have four REE bearing deposits, eighty occurrences and more than three hundred anomalous areas. Two main types of REE mineralization is identified, which are carbonatite related and alkaline related. In order to make clear distribution characteristics and metallogenic features of REE mineralization in Mongolia, we studied more than 80 localities and analyzed more than 250 samples for major, trace and REE amount by ICP-MS technique. As a result, we understood that REE mineralization is strongly controlled by magma types and its distribution shows spatial relation with geodynamic setting. Result of our study indicates that REE related rocks are clearly alkaline. REE abundance shows clear difference between two types of mineralization: alkaline related REE mineralization indicates that amount of REE content shows positive correlation with silica content, indicating REE enrichment is influenced by magma differentiation, but carbonatite related mineralization shows weak or no correlation. On the chondrite normalized REE pattern rocks of alkaline related mineralization show clear negative europium anomaly, indicating plagioclase fractionation, but rocks from carbonatite related mineralization no europium anomaly detected, indicating difference between magma source. Source of magma is very important for formation of REE mineralization, therefore, we plotted magma source discrimination diagram, and all REE mineralization related intrusive rocks A type or anorogenic magma source. Tectonic environment of REE related intrusive rocks checked on Pearce's tectonic discrimination diagram and result shows that rocks are formed within plate setting.

Keywords: Rare earth element, metallogeny, rift, geochemistry

Corresponding author: Sereenen Jargalan sjrgln@gmail.com

Coal deposits of Mongolia

Ochirbat M*(Mongolian Society of Economic Geologists), Jargalan S (Mongolian University of Science and Technology)

Coal deposition in Mongolia was occurred at four main geological periods: Carboniferous, Permian, Jurassic and Cretaceous. Carboniferous, Permian and Jurassic age coal is high in quality and partly they have coking feature as well as containing anthracite. Cretaceous coal is low quality and dominated by brown coal. In western and south western part of Mongolia formed carboniferous, Permian and Jurassic age coal, which deposited in the foreland depressions, formed by crustal compression. In contrast, cretaceous age coal is formed eastern part of Mongolia and are deposited in the depressions related with crustal extension.

There are 15 coal basins in Mongolia, which includes more than 160 coal deposits and 345 coal occurrences. Mongolia has abundant resources of coal and it accounts about 150 billion tons. Main coal basins are described below.

Hotgor coal deposit (Carboniferous age) is located in the western Mongolia. Coal seams are hosted by Pennsylvanian Uliastai formation. There are 13 coal seams, which makes approximately 1150 m thick. Currently, over 1022 million tons of coal resource has been estimated in the deposit. Coal rank is medium volatile bituminous using ASTM standard D388.

Tavantolgoi coal deposit (Permian age) is located in the Southern Mongolia. Coal seams form synclinal fold structure. Coal-bearing sediment is Guadalupian-Lopingian in age. There are 16 coal seams, which makes approximately totally 965-1990m thick. Coal reserve of Tavantolgoi is estimated at 7000 million tons. Coal rank is low to medium volatile bituminous using ASTM standard D388.

Ovoot Khural depression (Jurassic age) is located in the southwestern Mongolia. Coal-bearing sediments developed in an intermountain basin during the Lower-middle Jurassic age. Coal seams form monoclonal structure, dip 25 to 80 degree to south direction. There are 9 coal seams, making totally 1350m thick. Totally, 16 coal deposits found throughout Ovoot Khural coal bearing depression, which stretches more than 100km and 20km in width. The thickness of coal seams ranges from 5m to 150m. Currently, over 1300 million tons of coal reserve has been estimated.

Erdenetsogt coal deposit (Cretaceous age) is located in the southeastern Mongolia. The coal deposit hosted by Lower Cretaceous Khukh Teeg formation. The combined coal thickness of the eight seams averages 79 m. The coal resources 2000 million tons, and classified as Lignite A.

Keywords: brown coal, coking coal, anthracite, depression, Mongolia
Corresponding author: M.Ochirbat ochirbatgeo@gmail.com

Oral presentation | R1: Characterization and description of minerals

📅 Sun. Sep 22, 2019 9:45 AM - 12:00 PM JST | Sun. Sep 22, 2019 12:45 AM - 3:00 AM UTC | 🏢 Lecture 1a
Lecture

R1: Characterization and description of minerals

Chairperson: Masanori Kurosawa, Koichi Momma, Toshiro Nagase

[座長]

黒澤 正紀 : R1-01~R1-03

門馬 綱一 : R1-04~R1-06

長瀬 敏郎 : R1-07~R1-09

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[R1-01] Calculation of EFG due to ligand oxygens nearest neighbors to Fe^{3+} in the *M1* site of aegirine

*Keiji Shinoda¹, Yasuhiro Kobayashi² (1. Osaka City Univ. Sci., 2. Kyoto Univ. KURNS)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R1-02] An estimate of electric field gradient tensor of Fe^{2+} in *M2* site of augite by Mössbauer microspectroscopy

*Daiki Fukuyama¹, Keiji Shinoda¹, Yasuhiro Kobayashi² (1. Osaka City Univ., 2. KURNS)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R1-03] Pattern indexing of electron diffraction based on dynamical effect

*Yusuke Seto¹, Masahiro Ohtsuka², Yohei Igami³, Akira Miyake⁴ (1. Kobe Univ. Sci., 2. Nagoya Uni. Eng., 3. Nagoya Uni. ImaSS., 4. Kyoto Uni. Sci.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R1-04] Precession electron diffraction method analysis of mineral

*Akira MIYAKE¹, Yusuke SETO², Yohei IGAMI³, Masahiro OHTSUKA⁴ (1. Kyoto Univ. Sci., 2. Kobe Univ., 3. Nagoya Univ., 4. Nagoya University)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R1-05] Background holes in wavelength-dispersive X-ray spectrometry using thallium acid phthalate analyzing crystal

*Takenori Kato¹, Mi-Jung Jeon² (1. Nagoya Univ. ISEE, 2. Core Res. Facility, PNU)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[R1-06] "Paraiba" tourmaline (1); The gemological definition and its geographic origin

*Hiroshi Kitawaki¹, Kentaro Emori¹ (1. Central Gem Laboratory)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R1-07] "Paraiba" tourmaline (2); Chemical analysis using LA-ICP-MS and its application for origin determination

*Kentaro Emori¹, Hiroshi Kitawaki¹ (1. Central Gem Laboratory)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R1-08] Two types of fine structure in the infrared OH-stretching bands of gedrite-group amphiboles

*Kiyotaka Ishida¹, Frank C. Hawthorne (1. Non)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R1-09] Chemical compositions of katoite from Tadano, Fukushima Prefecture, Japan

*Yasuyuki Banno¹, Michiaki Bunno² (1. AIST, 2. Univ. of Tokyo)

エジリンの $M1$ 席 Fe^{3+} の電場勾配テンソルの 実験値と計算値の比較

篠田圭司 (阪市大・理), 小林康浩 (京大・複合研)

Calculation of EFG due to ligand oxygens nearest neighbors to Fe^{3+} in the $M1$ site of aegirine

Keiji Shinoda* (Osaka City Univ.), Yasuhiro Kobayashi (KURNS)

Mössbauer spectroscopy is an excellent method for the analysis of Fe^{2+} and Fe^{3+} ratio in minerals, and has been used widely for the analysis of Fe-bearing minerals. Although a powdered sample has been used as a Mössbauer sample, it is not useful for the Mössbauer analysis of small areas in mineral grains. Recently, Mössbauer microspectroscopy is used to measure the spectra of individual single crystal in a thin section to overcome the disadvantage of spatial resolution of the powder method. The electric field gradient (EFG) tensor of the ^{57}Fe Mössbauer nucleus is an important physical property in Mössbauer spectra measurements of a single crystal because the EFG gives a constraint on the intensity of quadrupole splitting peaks. Zimmermann (1975, 1983) introduced an experimental determination method of the EFG tensor from the Mössbauer spectrum of a single crystal and proposed a formulation of the EFG tensor from the intensities of the component peaks of an asymmetric Mössbauer doublet. Using Zimmermann's formulation, we revealed the EFG tensor of Fe^{3+} in the octahedral $M1$ site of aegirine (JMPS, 2019). In principle, the EFG tensor can be calculated from the crystal structure because the EFG tensor components result from ligand and valence electron contributions and are the second partial derivatives of the potential of a point charge of an electron at the Mössbauer nucleus. In this study, the experimentally determined EFG tensor and asymmetric parameter η of aegirine were compared with the EFGs and η s calculated from the crystal structure of aegirine reported by Clark et al. (1969) and Redhammer et al. (2000). The EFG due to ligand contributions is calculated from the nearest neighboring six oxygens coordinating Fe^{3+} in aegirine. As a result, the EFG tensors and the asymmetric parameter η calculated from the crystal structure show considerable variation, depending on small differences in atomic position suggested by X-ray diffraction analysis. Thus, the EFG calculated from crystal structure analysis may not be reliable for predicting the correct EFG and the intensity of a quadrupole doublet. Experimental determination of EFG is required for single crystal Mössbauer measurements.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, microspectroscopy, electric field gradient, aegirine

*Corresponding author: shinoda@sci.osaka-cu.ac.jp

メスバウアー分光法による長野県産普通輝石の $M2$ 席の Fe^{2+} の電場勾配テンソルの推定

福山大毅 (阪市大), 篠田圭司 (阪市大), 小林康浩 (京大・複合研)

An estimate of electric field gradient tensor of Fe^{2+} in $M2$ site of augite by Mössbauer microspectroscopy

Daiki Fukuyama* (Osaka City Univ.), Keiji Shinoda (Osaka City Univ.),

Yasuhiro Kobayashi (KURNS.)

輝石はイノケイ酸塩鉱物であり、化学式は $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ と表される。輝石は隣り合う SiO_4 四面体が 1 つの頂点の酸素を共有して鎖状につながっている。Si 以外の陽イオンは、 SiO_4 四面体鎖の間に入り、 SiO_4 四面体の頂点で囲まれる位置は $M1$ 席、底面で囲まれる位置は $M2$ 席と呼ばれる。鉄の $M1$ 席と $M2$ 席の分配を求める方法にメスバウアー分光法がある。メスバウアー分光法では粉末状の輝石が測定に用いられてきたが、この方法では薄片中の微小な輝石の測定は難しい。単結晶薄片でのメスバウアー分光法が確立されることでこの問題点は解決され则认为られる。単結晶薄片試料の場合、四極子ダブレットのピーク比 (I^h/I^{total}) は、粉末状の測定時のように対称ではなく、結晶と γ 線の入射方向によって異なる。ピーク比 (I^h/I^{total}) とは高エネルギー側の吸収ピーク面積 (I^h) と低エネルギーの吸収ピーク面積 (I^l) の和 ($I^{\text{total}}=I^h+I^l$) に対する高エネルギー側の吸収ピーク面積の比のことである。 ^{57}Fe メスバウアーダブレットは Fe^{2+} と Fe^{3+} の含まれている席の電場勾配 (EFG) テンソルと関係している (Zimmermann 1975, 1983)。よって、単結晶薄片のメスバウアー測定においては EFG テンソルを決定するで、任意の方向におけるピーク比を算出することが可能となる。

Tennant *et al.* (2000) によって単斜輝石の $M1$ 席の Fe^{2+} の EFG テンソルは明らかにされている。しかし、単斜輝石の $M2$ 席の EFG については明らかにされていない。本研究では、Zimmermann (1975, 1983) の方法により、定方位薄片の普通輝石の ^{57}Fe メスバウアースペクトルから $C2/c$ 単斜輝石の $M2$ 席の EFG テンソルを求めることを目的とした。

単結晶メスバウアー測定試料として長野県の単結晶の普通輝石を用いた。プリセッションカメラを用いて、 a^* , b^* に垂直、及び (-202) 面に平行な 3 枚の定方位薄片を製作した。各薄片に 3 方向から γ 線を照射して、計 9 つのメスバウアースペクトルを得た。スペクトルは $M1$ 席の Fe^{2+} と $M2$ 席の Fe^{2+} が重なり合っていると仮定し、メスバウアースペクトル解析ソフトウェア MossWinn を用いてピーク分離を行った。その際、 $M1$ 席の Fe^{2+} のピーク比は Tennant *et al.* (2000) を用いて計算した。生データのダブレットから $M1$ 席の Fe^{2+} のダブレットを引き、残りのダブレットを $M2$ 席の Fe^{2+} のダブレットとした。得られた $M2$ 席の Fe^{2+} のダブレットのピーク比から $M2$ 席の Fe^{2+} の EFG テンソルを求めた。しかし、EFG テンソルの誤差が大きいこと、及び固溶体組成と EFG テンソルとの関係が課題として残った。

Keyword: Augite, Mössbauer spectroscopy, electric field gradient tensor

E-mail: m19sc021@hb.osaka-cu.ac.jp

動力学効果を考慮した電子回折パターンの方位解析

瀬戸 雄介* (神戸大・院理), 大塚 真弘 (名大・院工), 伊神 洋平 (名大・未来研), 三宅 亮 (京大・院理)

Pattern indexing of electron diffraction based on dynamical effect

Yusuke SETO* (Kobe Univ.), Masahiro OHTSUKA, Yohei IGAMI (Nagoya Univ.), Akira MIYAKE (Kyoto Univ.)

はじめに

透過電子顕微鏡(TEM)による電子回折法は、ナノスケールでの結晶相同定や方位解析の強力なツールとして、鉱物科学における必須技術となっている。特に近年は、高感度のCCD/CMOS カメラが普及し、高速かつ定量的な回折強度の取得が出来るようになってきている。ただし、低次の晶帯軸入射の場合や、低対称性あるいは複数の結晶が混ざった複雑な回折パターンを解析する場合は、試行錯誤的な指数付けを行わざるを得ない。さらに、電子と物質の相互作用は非常に大きく動力学的效果が顕著であるため、回折強度の定量的な評価は(X線に比べて)簡単ではない。そこで本研究では、動力学的效果を加味した自動方位解析プログラムの開発を行った。

手法

撮影した回折パターンは、ノイズフィルタと加重 Median フィルタを施した後、2 次元フーリエ関数でフィッティングし、回折スポットの強度と位置を検出する。一方、候補結晶の逆格子点座標は、ある基準方位の下で、予め必要な数だけ計算しておく。次に、検出された回折スポットの逆空間座標に適当な回転行列をかけ、回転後の座標集合(の一部)が候補結晶の逆格子点座標(の一部)に一致した場合は、指数付けを行う。この時点で座標が一致した回折スポットは除外されるが、一致しなかった残りの回折スポットについては、別の方位(あるいは別の結晶)からの寄与と見なし、さらに適当な回転行列を探索する。この手順によって、高次ラウエゾーン(HOLZ)まで含めた指数付けや、複数の粒子・相からなる回折パターンの解析が可能になる。さらに、得られた結晶方位を基準にして、わずかに結晶が回転した場合の回折強度を動力学計算し、観測した回折強度(の比)を最も再現する試料の厚みと方位を最終的に出力する。

動力学的计算では Bethe 固有値法を用いた。この手法では、結晶中の電子を波動方程式と

ブロッホの定理で記述し、周期ポテンシャル場で存在可能な電子波(ブロッホ波)を求める。さらに試料の界面で入射波と散乱波をなめらかに繋げることによって回折波の振幅を計算する。

結果と考察

図 1 に柱石の収束電子回折(CBED)パターンを示す。構造が複雑な鉱物試料の回折強度を精度良く再現するには、ブロッホ波(N)の数を十分大きくする必要がある(>~500)が、動力学計算の時間は N^3 に比例する。そのため、固有値計算を高度に並列化し、さらに要素数に応じてライブラリを自動で選択することで計算時間を短縮するように工夫した。

図 2 に、エンスタタイト(直方晶系, *Pbca*)に対して比較的高次の晶帯軸から入射した回折パターンと、その指数付け結果を示す(図 1)。運動学的シミュレーション(図 1b)では、[001]晶帯軸から 10° 程度ずれたパターンのスポット位置は再現できている。ただし、動力学効果を考慮していないため、回折強度は再現できていない。観測結果の回折強度を最も良く再現するように、試料厚みと方位を細かく変化させて動力学シミュレーションを行い、観察強度も含めたパターンの再現に成功した(図 2c)。発表ではさらに他の解析例も紹介し、本手法の展望を述べる。

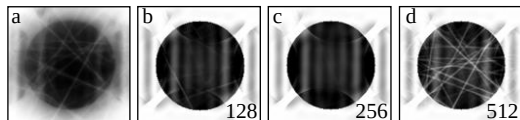


図 1. 柱石(scapolite)の(a)CBED パターンとそのシミュレーション結果 (b,c,d). N はブロッホ波の数。

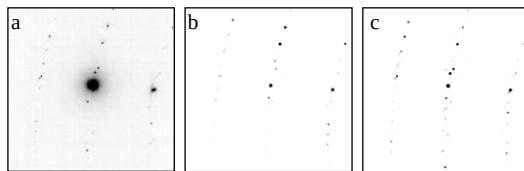


図 2. エンスタタイトの(a)電子回折パターンとその(b)運動学および(c)動力学シミュレーション($t = 109\text{nm}$)

Keywords: electron diffraction, crystal orientation, pattern indexing, dynamical simulation.

*Corresponding author: seto@crystal.kobe-u.ac.jp

Precession electron diffraction 法の鉱物への適用と評価

三宅亮* (京大・院理)・瀬戸雄介 (神戸大・院理)・伊神 洋平 (名大・未来研)
・大塚真弘 (名大・院工)

Precession electron diffraction method analysis of mineral.

Akira MIYAKE (Kyoto Univ.)*, Yusuke SETO (Kobe Univ.),

Yohei IGAMI (Nagoya Univ.) and Masahiro OHTSUKA (Nagoya Univ.)

微小鉱物の相の決定や対称性の議論に透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた電子回折法がよく用いられる。X 線回折の場合、反射が試料中で 1 回しか起こらないと仮定することができ、このことを運動学的回折とよぶ。一方、電子回折の場合、厚い試料中では 1 つの電子が何度も反射が起こるため、このことを考慮しなければならず、このことを動力学的回折とよぶ。このためらせん軸や映進面をもつ鉱物・結晶の場合、電子回折図形中に本来の消滅則では消える反射が観察できる場合がある。また、回折強度も動力学的回折の影響がでてくる。そのため、対称性の決定などに影響を与える。一方、この点を克服するために、入射電子線を円錐状に絞ることによって、ディスク上の回折図形を得る収束電子回折 (Convergent-beam electron diffraction: CBED) 法が知られている。CBED 法ではディスク内に現れる強度分布から対称性の議論が可能となる。しかし CBED 法では入射電子線を細く絞るため、試料ダメージが大きく、鉱物の適用範囲は限られる。

一方、近年注目されているプリセッション電子回折 (Precession electron diffraction: PED) 法 (Vincent & Midgley, 1994 など) は、入射電子線を光軸に対して傾斜させ歳差運動させながら試料に照射し電子回折図形を取得する方法である。これにより、動力学的効果を軽減できるとされている。また、入射電子線を絞ることがないため、有機結晶はゼオライトなどの電子線ダメージに弱い試料にも適用が可能で、さらには 3 次元で取得する electron diffraction tomography と組み合わせることにより、構造解析も近年では行われている (例えば、Jiang et al., 2011)。そこで、本研究では、PED 法を鉱物に適用し、一般的な制限視野電子回折 (Selected-area electron diffraction: SAED) 法との差や、シ

Keyword: precession electron diffraction, selected-area electron diffraction, mineral

Corresponding author: miya@kueps.kyoto-u.ac.jp

ミュレーションとの比較などを行った。

実験は、TEM (JEOL 社 JEM-2100F) と、HREM 社のソフト QED を組み合わせて行った。図 1 に forsterite の SAED 図形 (a)、PED 図形 (b) を示す。SAED 図形に比べて、PED 図形は、広角まで反射が得られていることがわかる。また、映進面の消滅則によって本来消える反射についても、SAED 図形にくらべて PED 図形では、強度が小さくなっていることがわかる。

図 1 a : SAED 図形

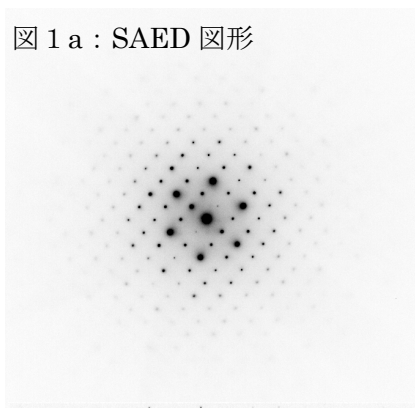
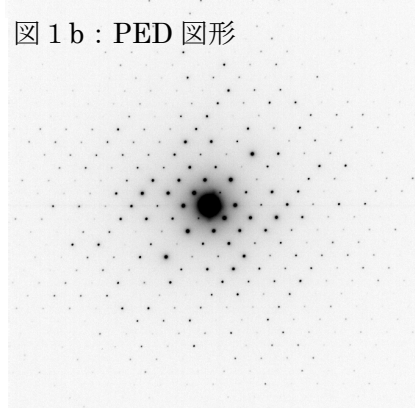


図 1 b : PED 図形



Vincent & Midgley (1994) Ultramicroscopy, 53, 271.

Jiang et al. (2011) Science 333, 1131.

TAP 分光結晶を用いた波長分散型分光器におけるバックグラウンドホール

加藤丈典 (名大・ISEE)・陳美呈 (釜山大・共同実験実習館)

Background holes in wavelength-dispersive X-ray spectrometry using thallium acid phthalate analyzing crystal

Takenori Kato* (Nagoya Univ.) and Mi-Jung Jeon (Pusan Natl. Univ.)

X線分光分析に用いる分光器には、波長分散型分光器(WDS)とエネルギー分散型分光器(EDS)がある。EPMAやXRFでは正確にX線強度を測定できることが前提となる。特に、P/Bの低い極微量元素の定量分析においては微弱なX線を正確に測定する必要がある。そのような場合に問題となる点の一つにバックグラウンドホールがある(Self et al., 1990; Kato & Suzuki, 2011)。WDSでは分光結晶の一つの結晶面でのみブラッグの反射条件が満たされてX線が反射することを前提にしている。しかし、特定の条件下では複数の結晶面でブラッグの反射条件が満たされ、検出器に到達するX線の強度が見かけ上低くなる。これを、バックグラウンドホールと呼ぶ。この影響を無視してしまうとX線強度を過少に見積もる恐れがある。そのため、バックグラウンドホールの位置を正確に把握し、分析に影響が生じないようにしなければならない。

Self et al. (1990) は、LiF (200) におけるバ

ックグラウンドホールの発生条件を示した。また、Kato & Suzuki (2014) は、PET(002)におけるバックグラウンドホールの発生条件を示した。軽元素分析で用いられるTAP(001)においても同様の問題が発生しうするため、バックグラウンドホールが発生する位置を、以下の条件で求めた。

- バックグラウンドホールを発生させる反射面の面指数

h, k, l : -9 から 9

- (001)面の入射角

$25^\circ - 135^\circ$

ICDDのPDF (00-030-1973)には、International Tables for Crystallographyに示された反射条件を満たす面以外の面での反射も示されている。そこで、消滅則については考慮せずすべての面の反射を考慮した。この条件において、8ヶ所にバックグラウンドホールが存在することが示された。そのうち3ヶ所は(001)面の入射角が 29° 以下の低角であった。

Keywords: Wavelength-dispersive spectrometry (WDS), Analyzing crystal, background hole, electron probe microanalysis (EPMA), X-ray fluorescence analysis (XRF)

*Corresponding author: kato@nendai.nagoya-u.ac.jp

“パライバ”・トルマリン(1) ; 宝石学的定義の変遷と原産地

北脇 裕士、江森健太郎 (中央宝石研究所)

“Paraiba” tourmaline (1); The gemological definition and its geographic origin.

Hiroshi Kitawaki*, Kentaro Emori (Central Gem Lab.)

鉱物としてのトルマリンは、化学組成の幅が広く、スーパーグループを構成している。一般化学式は $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$ で表されており、X には Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , □; Y には Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Li^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} ; Z には Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} ; T には Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} ; B には B^{3+} ; V には OH^- , O^{2-} ; W には OH^- , F^- , O^{2-} が入る。それぞれのサイトに入る元素の組み合わせにより、トルマリンには多くの種類が存在する。現在、IMA の CNMNC において 33 種が承認されている。

このうち、トルマリンとして宝石市場で見られるもののほとんどは elbaite で、一部が liddicottite (厳密には fluor-liddicottite)、dravite や uvite である。しかし、宝石の標準的な鑑別方法では、トルマリンの種類を厳密に同定するのが困難なため、宝石名としては一般に色名を冠して〇〇トルマリンと呼ばれている。例えばピンク色のトルマリンはピンク・トルマリンと呼ばれているが、鉱物学的には elbaite や liddicottite が存在している。

パライバ・トルマリンは、1989 年に宝石市場に登場した彩度が高く鮮やかな青色～緑色の銅着色のトルマリンである。当初ブラジルのパライバ州で発見されたため、パライバ・トルマリンと呼ばれるようになったが、1990 年代には隣接するリオグランデ・ド・ノルテ州からも採掘されるようになった。両州から産出したものは混在したまま宝石市場に流れ、区別されることなくパライバ・トルマリンと呼ばれていた。

さらに 2000 年代に入って、ブラジルから遠く離れたナイジェリアやモザンビークなどのアフリカ諸国からも同様の含銅トルマリンが産出されるようになり、そのネーミングが問題となった。国際的な宝石鑑別ラボで構成される Laboratory Manual Harmonisation Committee (LMHC) では、原産地に関係なく、

銅およびマンガンを含む青色～緑色の elbaite をパライバ・トルマリンと呼ぶことにし、2006 年 6 月に Information Sheet を発行した。しかし、2010 年以降、モザンビーク産の一部の含銅トルマリンに liddicottite に属するものが確認された。そこで 2012 年、LMHC では産地やトルマリンの鉱物学的な種類に関係なく、青色～緑色の含銅トルマリンをパライバ・トルマリンと定義した。このような定義づけは、CIBJO (国際貴金属宝飾品連盟) および ICA (国際色石協会) においても踏襲されており、国際的な宝石市場で広く受け入れられている。

パライバ・トルマリンの原産地は、ブラジルパライバ州のバターリャ鉱山が発見の地として有名であるが、現在の産出は限定的である。隣接するリオグランデ・ド・ノルテ州にはキントス鉱山とムルング鉱山が操業していたが、現在は後者のみが継続している。ナイジェリア産の含銅トルマリンは 2001 年頃に市場に登場したが、産出量は少なく、現在は還流品に見られるのみである。2005 年以降、宝石市場に流通するパライバ・トルマリンの多くはモザンビーク産のもので現在も安定的に市場供給されている。



Fig: Paraiba tourmaline from Brazil (8.6ct, 14.9ct, 3.3ct)

Keywords: Paraiba tourmaline, Copper bearing tourmaline
Corresponding author: kitawaki@cgl.co.jp

“パライバ”・トルマリン (2);

LA-ICP-MS を用いた組成分析と原産地鑑別への応用

江森健太郎、北脇裕士(中央宝石研究所)

Paraiba tourmaline (2); Chemical analysis using LA-ICP-MS and its application for origin determination

Kentaro Emori*, Hiroshi Kitawaki (Central Gem Laboratory)

Chemical Analysis of tourmaline using LA-ICP-MS is difficult because chemical composition of tourmaline is complex. In this study, we analyzed Paraiba- tourmaline using LA-ICP-MS based on some assumptions and studied the origin determination of Paraiba- tourmaline.

鉱物としてのトルマリンは化学組成の幅がきわめて広く、スーパーグループを構成している。一般化学式は $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$ で表される。一般に宝石市場で見られるものは elbaite、fluor-liddicoatite、uvite、dravite である。

LA-ICP-MS を用いてトルマリンの組成分析を行うには(1)組成範囲が非常に広く、内標準元素を設定することができないため各元素の定量分析が困難である、(2)LiとBを含み、それらはLA-ICP-MSによる分析は可能ではあるが、一般的に用いられている標準ガラス試料であるNIST612、NIST610に含まれるLiとBの濃度との差が著しいため定量分析が難しい、という問題点がある。

本研究で取り扱うパライバトルマリンは殆どが elbaite であり、一部 fluor-liddicoatite を含む。LA-ICP-MS を用いたトルマリンの分析方法については Sun et al., 2019 による先行研究があるが、elbaite には Li が多く含まれることもあり、以下の仮定に基づき、Li、B を計算で求めることにした; (1) B site は B が占める、(2) T site は Si と Al が占める、(3) Z site を占める元素のうち Al 以外は極微量であるため Al が占める、(4) Li の濃度は Y site に入る陽イオンの合計から計算する、(5) V と W は OH が占める。この仮定に基づき、測定された濃度から mol 比を求め、陽イオン、陰イオンの価数の合計が等しくなるように組成式を求め、組成式から元素濃度を逆算するという手法を用いた。

筆者らはパライバトルマリンの産地鑑別について、鉱物科学会 2017 年会講演会にて「多変

量解析を用いた宝石鑑別」の発表の中で紹介したが、2 産地間毎の比較であった。本研究では宝石品質パライバトルマリンについて以上の計算法を用いた LA-ICP-MS による組成分析と産地鑑別についての応用を検討した。

本研究では様々 LA-ICP-MS は ICP-MS 装置として Agilent 7900rb、LA 装置として NWR UP213 を使い、ブラジル産 94 点、ナイジェリア 79 点、モザンビーク産 27 点のサンプルを分析に用いた。

ブルー系のパライバトルマリンは Cu vs Ga のプロットを行うことで Cu が多いブラジル産、Ga の多いモザンビーク産、両者の含有量が低いナイジェリア産と区別することができることが判った。また、ブルーグリーン〜グリーンブルーの色相のパライバトルマリンは Cu-Ga-Zn プロットを行うことでおおよそのグルーピングが可能である。ブラジル産は Zn が多く、ナイジェリア産は Zn が少ない傾向にある。またブラジル産でも Zn が少ないものはナイジェリア産に比べ Cu または Ga の含有量が多いことが明らかになった。グリーン系については、ブラジル産は Mg が多く、ナイジェリア産は Mg が少ないといった傾向がある。

産地鑑別の研究は出所の確かなサンプルの収集が肝要であり、現時点ではサンプル数が不十分な産地がある。今後はサンプルを増やしデータベースを充実させていく予定である。

Sun Z., Palke A. C., Breeding C. M., Dutrow B. L. (2019) A new method for determining gem tourmaline species by LA-ICP-MS. *Gems and Gemology*, vol. 55, pp. 2-17

Keywords: LA-ICP-MS, tourmaline, elbaite, Paraiba tourmaline

*Corresponding author: emori@cgl.co.jp

ゲドル閃石の 2 種類の赤外 OH 伸縮振動バンド微細構造

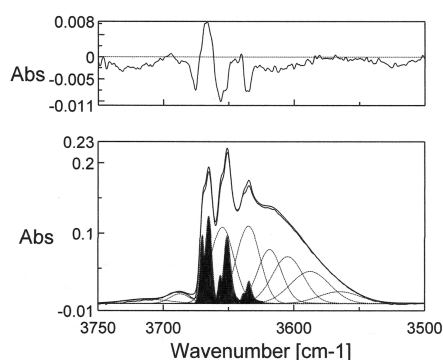
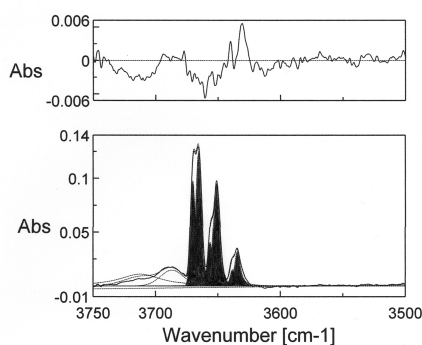
石田清隆(無所属)*・ Frank C. Hawthorne(マニトバ大学)

Two types of fine structure in the infrared OH-stretching bands of gedrite-group amphiboles

Kiyotaka Ishida (Non)* and Frank C. Hawthorne (Univ. of Manitoba)

Abstract

Bands assignment and decomposition analysis for the infrared OH-stretching bands of seven pairs hydrothermally treated (for 4 days at 700 °C, 200 MPa on the C-CH₄ buffer) and untreated anthophyllite–gedrite series amphiboles have been done. All samples were characterized in detail by Schindler et al. (2008) and Hawthorne et al. (2008). Below about 3690 cm⁻¹, two types of fine structure in the OH-stretching bands with vacant A-site occur due to the two types of configurations of SiSi and SiAl at adjacent T1T1 tetrahedra; the M1M1M3-OH-^Δ□: T¹Si^{T1}Si-M2M3M2 series (labeled A_A-D_A, A_B-D_B, etc.) and the M1M1M3-OH-^Δ□: T¹Si^{T1}Al-M2M3M2 (^Δ□ = vacant A site) series (labeled A_{TA}-D_{TA}, A_{TB}-D_{TB}, etc.). With heat treatment, the intensities of the lower-frequency bands in both fine structures increase due to the exchange reaction: $M^{(1,2,3)}Mg + M^4Fe^{2+} \rightleftharpoons M^{(1,2,3)}Fe^{2+} + M^4Mg$. **Procedures for analysis:** The spectra for samples with ^[4]Al ≤ 1.0 a.p.f.u. (anthophyllite-rich samples) were analyzed in one stage: after the background was modeled by a spline, least-squares analysis with unconstrained frequencies, FWHMs (full-width at half-maximum height), peak intensities, and the ratios for Gaussian and Lorentzian components for each band was done. Gedrite samples containing ^[4]Al > 1.0 a.p.f.u. were analyzed in two stages: using the parameters obtained in the first stage (cf. left Figure), additional unconstrained parameters for the same number of band-pairs from the first stage were introduced (cf. right Figure).



Keywords: gedrite, OH-stretching band, fine structure

*Corresponding author: kiyotakaishida@iki.bbiq.jp

福島県多田野産加藤石の化学組成

坂野靖行* (産総研)・豊 遙秋 (東大総博)

Chemical compositions of katoite from Tadano, Fukushima Prefecture, Japan

Yasuyuki Banno* (AIST), Michiaki Bunno (Univ. of Tokyo)

加藤石は Passaglia and Rinaldi (1984)によりイタリア Campomorto 採石場に分布するフォノライト中の空隙より発見され、新鉱物 (IMA No. 1982-080)として記載された。原記載ではその理想化学式は $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ と定義され、灰礬石榴石($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)と加藤石の間に $\text{SiO}_4 = \square(\text{OH})_4$ という置換関係が存在することが示された。最近、石榴石超族が IMA CNMNC により承認された(Grew *et al.*, 2013)。これによると石榴石超族の一般組成式は $\{\text{X}_3\}[\text{Y}_2](\text{Z}_3)\text{O}_{12}$ と表現され、加藤石の理想化学式は $\{\text{Ca}_3\}[\text{Al}_2](\square)(\text{OH})_{12}$ と再定義された。そして灰礬石榴石—加藤石系列の一般組成式は $\{\text{Ca}_3\}[\text{Al}_2](\text{Si}_{3-x}\square_x)\text{O}_{12-4x}(\text{OH})_{4x}$ となり、 $x < 1.5$ の場合($\text{Si} > 1.5$ apfu)は灰礬石榴石に、 $x > 1.5$ の場合は加藤石に分類される。日本産の灰礬石榴石—加藤石系列の大部分は $\text{Si} > 1.5$ apfu を示すいわゆる“hydrogrossular”である。豊ほか(1983:三鉱学会要旨)は福島県郡山市多田野に分布する安山岩中のスカルンゼノリスより $\text{Si} = 1.25\text{--}1.39$ apfu を示す灰礬石榴石—加藤石系列に属する鉱物の化学組成を報告した。豊ほか(1983)ではこれは“hydrogrossular”と記述されているが組成的には加藤石に相当する。今回この加藤石の EPMA による化学組成の再検討を行い、少量の S, F, Cl が含まれることが判明したのでその概要を報告する。

多田野産加藤石は和田石結晶の縁辺部や

割れ目に沿って和田石を置換して産する。完全に加藤石に置換され和田石仮像として産することも多い。定性分析の結果、原子番号 5 以上の元素としては O, F, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Fe が検出された。BSE 像観察では、加藤石は不均質であり、中心部に比較的 S に富む明部が、縁辺部に S に乏しい暗部が分布する傾向が認められる。加藤石の実験式を全鉄 = Fe^{3+} , $\text{Ca} = 3$ として計算した。 H_2O は total anions = 12 と charge balance より計算した。平均組成($n = 211$)は $\{\text{Ca}_3\}[\text{Al}_{1.59}\text{Fe}^{3+}_{0.20}\text{Mg}_{0.07}\text{Ti}_{0.02}]\Sigma_{1.88}(\text{Si}_{1.15}\text{S}_{0.11}\square_{1.74})\Sigma_3[(\text{OH})_{6.99}\text{O}_{4.81}\text{F}_{0.16}\text{Cl}_{0.04}]\Sigma_{12}$ である。Z site では $\square$ (vacancy)が卓越し、加藤石に分類される。S の範囲は 0.00–0.20 apfu である。S の増加に伴い、 $^{\text{Y}}[\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}]$ は減少し、その範囲は 1.73–2.03 apfu であり、 $\text{S} > 0.03$ apfu を示すものは $^{\text{Y}}[\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}]$ は理想値 2 apfu を有意に下回る。縁辺部に分布する $\text{S} < 0.03$ apfu を示す加藤石の平均組成 ($n = 17$) は $\{\text{Ca}_3\}[\text{Al}_{1.74}\text{Fe}^{3+}_{0.23}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.02}]\Sigma_{2.00}(\text{Si}_{0.99}\text{S}_{0.01}\square_{2.00})\Sigma_3[(\text{OH})_{7.75}\text{O}_{4.05}\text{F}_{0.19}\text{Cl}_{0.01}]\Sigma_{12}$ であり、Y site は理想値(2 apfu)を示す。今回の結果は、多田野産加藤石の Y site には $\square$ (vacancy)が存在しており、それは最大で 0.27 apfu に達することを示唆する。

Keywords: katoite, wadalite, Tadano

*Corresponding author: y-banno@aist.go.jp

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Sun. Sep 22, 2019 9:45 AM - 12:00 PM JST | Sun. Sep 22, 2019 12:45 AM - 3:00 AM UTC | 🏠 Lecture 1b
Lecture

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takaaki Kawazoe, Hiroaki Ohfuji

[座長]

川添 貴章：R3-01～R3-05

大藤 弘明：R3-06～R3-09

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[R3-01] Effect of the pressure scale problem on the core density deficit

*Takeshi Sakai¹ (1. GRC, Ehime Univ.)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R3-02] Structures of amorphous hydrous sodium silicates under pressure

「発表賞エントリー」

*Tomonori Ohashi¹, Tatsuya Sakamaki¹, Ken-ichi Funakoshi², Takanori Hattori³, Asami Sano-Furukawa³, Miki Muranushi¹, Chikara Shito⁴, Osamu Ikeda¹, Yoshiaki Ito¹, Yuki Shibazaki⁵, Akio Suzuki¹ (1. Tohoku Univ., Sci., 2. CROSS, 3. JAEA, 4. Univ. Tokyo, Sci., 5. NIMS)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R3-03] Compositional convection and solidification modes of the Fe-S core

*Satoru Urakawa¹, Hidenori Terasaki² (1. Okayama Univ., 2. Osaka Univ.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R3-04] **Argon cycle in Earth's interior**

*Shigeaki Ono¹ (1. JAMSTEC)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R3-05] High-temperature heat capacity measurement of Mg₂SiO₄ wadsleyite

*Hiroshi Kojitani¹, Yuki Tsunekawa¹, Masaki Akaogi¹ (1. Gakushuin Univ. Sci.)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[R3-06] **The stability of Fe₅O₆ and Fe₄O₅ at high pressure and temperature**

Koutaro Hikosaka², *Ryosuke Sinmyo^{1,2}, Kei Hirose^{2,3}, Takayuki Ishii⁴, Yasuo Ohishi⁵ (1. Meiji Uni., 2. U. Tokyo, 3. Tokyo Tech., 4. BGI, 5. JASRI)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R3-07] High-pressure phase relations in chromite spinel-bearing systems

Kazuaki Yoshida¹, Hiroshi Kojitani¹, *Masaki Akaogi¹ (1. Gakushuin Univ.)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R3-08] Single crystal synthesis of δ-(Al,Fe)OOH

*Takaaki Kawazoe^{1,2}, Itaru Ohira^{3,4}, Takayuki Ishii², Akio Suzuki³, Eiji Ohtani³ (1. Hiroshima Univ., Sci., 2. Univ. Bayreuth, BGI, 3. Tohoku Univ., Sci., 4. Carnegie Institution of Washington)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R3-09] Dislocation creep of dry orthopyroxene aggregates under high P-T conditions

*Yumiko Tsubokawa¹, Tomohiro Ohuchi¹, Yuji Higo², Yoshinori Tange², Tetsuo Irifune¹ (1. Ehime Uni. GRC, 2. JASRI)

圧力スケールの違いが与える核の密度欠損への影響

境毅 (愛媛大・GRC) *

Effect of the pressure scale problem on the core density deficit

Takeshi Sakai (GRC, Ehime Univ.)*

Density of iron at the inner core boundary (ICB) condition depends on the pressure scale adopted to determine a pressure of its equation of state. Here we examined the effect of the pressure scale problem on the density deficit (cdd) of Earth's core. The density deficit value differs from 3.4% to 4.7% depending on the choice of pressure scale. I also estimate the possible amount of silicon in the inner core and its several errors come from each of the uncertainty of the ICB temperature, core density, average thermal expansivity, and nickel content. The silicon content variation due to the choice of pressure scale is comparable or larger than the errors come from other uncertainties.

1. はじめに

地震学的に観測・決定された地球の核の密度と、核の主要成分である鉄の密度との不一致 ($\rho_{\text{Fe}} > \rho_{\text{core}}$) は、核の密度欠損問題として知られている。核に相当する高温高压下での ρ_{Fe} は鉄の状態方程式から見積もられるが、圧力の校正に用いられた圧力スケールの選択によって、その結果は異なる。特に地球の内核に相当する 330–364 GPa の圧力では、スケール間の圧力差は顕著であり、核の密度欠損を考えるうえで圧力スケール問題は不可避の問題である。

2. 手法

ここでは、MgO スケール (Keane EoS, Sakai et al., 2016) を基準として、MgO, Pt, NaCl, Fe, Fe-Ni, Fe-Ni-Si の 300 GPa に及ぶ圧縮データ (Sakai et al. 2011, 2012, 2014) を基に核の密度欠損および核の軽元素量を見積もった (ここでは Si のみ考慮)。これに対し、他の圧力スケール (後述) を採用した場合にそれぞれの推定値がどれだけ変化し得るかを計算した。

3. 結果と考察

MgO スケールを基準とし、内核境界 (ICB) の温度圧力条件、平均熱膨張率 $\bar{\alpha}$ をそれぞれ 329 GPa, 5000 K, $\bar{\alpha} = 1.0 \times 10^{-5}$ とした場合に、

内核境界における密度欠損は、純鉄の場合 4.7%, Ni=5 at.% の場合は 5.8% となった。純鉄について Dewaele et al (2006) で報告された密度欠損の値は 5.3% であり、下記に述べる種々の誤差の大きさを考えれば、今回の結果 (4.7%) と比較的近い値といえる。一方、Dorogokupets and Oganov (2007), Yokoo et al. (2009), Holmes et al. (1989) の白金圧力スケールを基準とした場合には密度欠損の値はそれぞれ 4.5%, 3.5%, 3.4% となり、後者 2 つについては特に低い値を与える。

Fe-Ni-Si 合金の密度との比較から Si が密度低下に与える効果を算出し、密度欠損 5.8% を説明するのに必要な Si を見積もると 6.4 wt% となった。これに対し、温度誤差 ± 1000 K, $\bar{\alpha}$ の誤差 $\pm 0.1 \times 10^{-5}$, ICB での内核密度そのものの誤差 $\pm 2\%$, Ni 量の誤差 ± 5 at.% を考慮した場合、必要な Si 含有量はそれぞれ ± 1.6 wt.%, ± 0.6 wt.%, ± 2.4 wt.%, ± 1.3 wt.% だけ変化する。これに対し、Yokoo et al. (2009) の白金スケールを用いた場合の密度欠損を説明する Si 量は、2.4% となり、上述の MgO スケールの場合と比べて 4.0 wt% も少ない。密度欠損及び軽元素の推定量に与える圧力スケールの違いによる効果は、その他考えられ得る様々な誤差と比べても同等あるいはやや大きいと言えるだろう。

Keywords: Core density deficit, pressure scale, equation of state, light elements in the core

Corresponding author: sakai@sci.ehime-u.ac.jp

高圧力下における含水非晶質ナトリウム珪酸塩の構造

大橋智典^{1*}、坂巻竜也¹、舟越賢一²、服部高典³、佐野(古川)亜沙美³、
村主樹¹、市東力⁴、池田理¹、伊東義章¹、柴崎裕樹⁵、鈴木昭夫¹
(¹東北大院理、²CROSS、³原研、⁴東大院理、⁵物材研)

Structures of amorphous hydrous sodium silicates under pressure

Tomonori Ohashi^{1*}, Tatsuya Sakamaki¹, Ken-ichi Funakoshi², Takanori Hattori³, Asami Sano-Furukawa³, Miki Muranushi¹, Chikara Shito⁴, Osamu Ikeda¹, Yoshiaki Ito¹, Yuki Shibazaki⁵,
Akio Suzuki¹ (¹Tohoku Univ., Sci., ²CROSS, ³JAEA, ⁴Univ. Tokyo, Sci., ⁵NIMS)

1. 目的

高圧下におけるマグマの振る舞いは、地球深部の物質循環を解明する上でたいへん重要である。マグマの駆動性はマグマの物理化学的な性質によって支配されており、特に水は密度（例えば Sakamaki et al., 2006）や粘度（例えば Suzuki et al., 2011; Poe et al. 2006）といったマグマの物性に多大な影響を及ぼす。加えて、このようなマグマの物性はその構造によって理解・説明できるため、圧力起因の構造変化を調べることは非常に興味深い。そこで、中性子回折（ND）法によって無水ナトリウム珪酸塩ガラスの高圧その場構造解析、および常圧下での含水重水ナトリウム珪酸塩ガラスの構造解析を行った。また、放射光 X 線回折（XRD）によって含水ナトリウム珪酸塩メルトの高圧高圧その場構造解析を行った。

2. 手法

ND の出発試料には、SiO₂, Na₂CO₃ 粉末の混合物を融点以下の温度で脱炭酸させた後に熔融、急冷した無水 Na₂O-8/3SiO₂ (NS8/3) ガラスを用いた。ND 実験による無水 NS8/3 ガラスの構造解析は J-PARC の BL11 PLANET で行い、VX4 型のパリ・エジンバラプレスを用いて室温のもと約 7 GPa まで加圧した。含水重水 NS8/3 ガラスは、同ビームラインに設置の 6 軸型マルチアンビルプレス圧姫を使い、無水 NS8/3 ガラスに 5, 9, 12 wt% の重水を加えたものを白金容器に密封して

約 2 GPa, 約 1000–1300 °C から回収して得た。放射光 XRD 実験では、無水ガラスに 5 wt% および 9 wt% の蒸留水を加えて出発試料として使った。XRD の試料容器には、ダイヤモンド管に白金で蓋をした複合容器（Yamada et al., 2007）を用いた。実験は高エネルギー加速器研究機構の PF-AR NE5C で実施し、高温高圧発生装置にはキュービックアンビルプレス MAX80 を使った。発生した圧力および温度は 1.5–3.6 GPa, 約 1100–1300 °C であった。

3. 結果・考察

試料から得られた全構造因子 $S(Q)$ では、XRD, ND のいずれにおいても圧力増加に伴い第一ピークが高 Q 側へシフトしており、珪酸塩ネットワーク構造の収縮を示していた。構造因子のフーリエ逆変換である全二体分布関数 $G(r)$ において、常圧における無水 NS8/3 ガラスに比べ含水重水 NS8/3 ガラス Si-O 結合長の方が長い原子間距離を示した。また、含水量の違いによって Si-O 結合長の圧縮挙動も異なっていた。例えば、NS8/3-H₂O (9 wt%) メルトの Si-O 結合長は圧力上昇によって単調に収縮した一方で、NS8/3-H₂O (5 wt%) メルトの Si-O 結合長はほとんど変化していなかった。この結果は、含水量に依存した珪酸塩融体のネットワーク構造の違い（例えば Zotov and Keppler, 1998）が SiO₄ 四面体の大きさや圧縮挙動に影響を及ぼす可能性を示唆する。

Keywords: silicate melt, water, amorphous structure, high pressure and temperature

*Corresponding author: tomonori.ohashi.s8@dc.tohoku.ac.jp

Fe-S コアの固化モードと組成対流

浦川 啓(岡山大自然), 寺崎英紀 (大阪大理)

Compositional convection and solidification modes of the Fe-S core

S. Urakawa* (Okayama Univ), H. Terasaki (Osaka Univ)

地球以外に、水星とガニメデが金属鉄からなる流体コアのダイナモ作用により生じた磁場を持っている。また、表面の残留磁気は火星と月に固有の磁場がかつて存在したことを示唆している。このような小天体のダイナモを駆動するのは、コアの組成対流であると考えられ、コア上部で析出した固体鉄が沈降する“Fe-snowing”として知られるプロセスが組成対流を起こすという説がある。しかし、どのような圧力・組成条件において、コアが上部から固化するについてはまだよくわかっていない。本発表では Fe-S コアについて、この問題を検討する。

流体鉄合金からなるコアが上部から固化するのか、または下部から固化するのかという違いは、鉄合金の融点（リキダス）の圧力勾配とコアの断熱温度勾配の大小で決まる。リキダスの圧力勾配の方が小さい場合は上部から固化し、逆の場合は下部から固化する。

Fe-FeS 系の融点勾配については、Buono & Walker (2011)と我々の実験から 10GPa までデータがある。一方、断熱温度勾配は、我々の密度測定値から決めた高圧下の熱膨張率を

用いて見積もった。10 GPa までの圧力範囲において、 $S < 10 \text{ at\%}$ ではリキダスの圧力勾配は断熱温度勾配よりやや大きいと同程度である。 $S > 10 \text{ at\%}$ を超えると、リキダス勾配の方が小さい状態が共融点まで続く。共融点より S に富む組成では、リキダス勾配と断熱温度勾配は拮抗するが、リキダス勾配の方がやや小さい傾向が見える。

この結果から、コアの圧力が 10 GPa までの範囲では、Fe-S コアの固化モードは次のようになる。 $S < 10 \text{ at\%}$ の組成では、コアは下部から Fe 結晶が析出し固体内核が成長する。このため、内核直上の流体核は低密度となり上昇し組成対流を起こす。一方、 $S > 10 \text{ at\%}$ ではコア上部から固化が始まる。共融点より Fe に富む領域では、析出した鉄が沈降するうちに再溶融する。また、共融点より S に富む領域では、析出した FeS が浮上して CMB 直下に溜まる。このように、コア上部で固化が始まる場合は、いずれも流体コア上部に Fe に富む高密度流体の領域が形成されて密度不安定が生じ、組成対流が駆動される。

Keywords: Planetary core, Fe-S liquid, planetary magnetism, compositional convection

*Corresponding author: urakawa@okayama-u.ac.jp

アルゴンの地球内部循環

小野 重明 (国立研究開発法人海洋研究開発機構)

Argon cycle in Earth's interior

Shigeaki Ono* (JASTEC)

The high-pressure study of physical properties of argon (Ar) has been performed by high-pressure experiments and first-principles calculations. An equation of state, melting curve, and some thermoelastic properties of Ar have been investigated to 400 GPa and 3000 K. The estimated density of Ar is smaller than that of the PREM mantle, which indicates that the density crossover does not occur at the bottom of the lower mantle. The melting temperature of Ar has a significant pressure dependence. In the case of cold slab, solid Ar can be carried down into the deep mantle. Melting of solid Ar in the upwelling mantle plume occurs at the bottom of the transition zone.

希ガス、特にその同位体比は、地球表層から地球深部へいたる物質の大循環を解明するためのトレーサーとして極めて有用である。希ガスの中でアルゴンに関しては、火山岩中に保有されるマントル由来のアルゴンの分析から、海水由来であることが示唆されている。つまり、大気中のアルゴンが海水に溶解し、その海水中的アルゴンが何らかのメカニズムで沈み込むスラブに取り込まれ、長い時間をかけてマントル中を循環し、最終的に中央海嶺やホットスポットから地表へ放出されているはずである。しかしながら、アルゴンがスラブに取り込まれるメカニズムについては理解されていない。そのため、アルゴンの地球内部での振る舞い知る手掛かりとして、種々の物性を知ることが不可欠である。本研究では、地球マントルに相当する高温高压条件下での、アルゴンの物性を見積もることを目的とした。本発表では、見積もった物性の中で、密度と熔融温度に注目して、その結果とそれから予想されるアルゴンの振る舞いを報告する。

本研究では高压実験と数値計算の2つの手法を組み合わせた。高压実験では、ダイヤモンドアンビルセル高压発生装置を用い、試料の測定は放射光施設を利用して粉末 X 線回折データを取得した。数値実験では、第一原理分子動力学法を用い、計算結果の統計的平均値から種々の熱物性を推定した。高压実験によって室温での圧縮曲線を決定し、数値計算から高温条件下での物性を見積もった。

本研究での温度圧力条件は、最高で 400GPa、3000K である。

常温常圧で気体であるアルゴンは、常温高压下では固体の状態が安定であるため、固体アルゴンの状態方程式を決定した。そして、固体アルゴンとマントルの平均的な密度 (PREM) を比較したところ、マントル条件下ではアルゴンは常にマントル物質より密度が小さいことが明らかになった。先行研究では、マントル最下部で密度逆転が起こることが予想されていたが、密度逆転の予想は誤りであることが明らかになった。数値計算結果からアルゴンの熔融曲線を見積もったところ、大きな圧力依存性を持っていることが予想された。遷移層で 2000K を超え、下部マントルでは 3000K をはるかに超える熔融温度を持つことが判明した。このことは、下部マントル中では、アルゴンは固体として安定であることを意味する。また、上部マントルおよび遷移層中でも、沈み込むスラブのような低温の領域では、アルゴンは固体で存在する。一方、アルゴンの熔融曲線とマントルの地温勾配は遷移層最下部で交差する。このことから、マントル上昇流とともに運ばれる固体アルゴンは、遷移層最下部で熔融を開始することが予想される。これらの研究結果から、地球内部でのアルゴンの循環メカニズムを解明する上で、固体アルゴンの熔融温度の圧力依存性が鍵であることが明らかになった。

Keywords: Argon, Equation of state, Melting temperature

***Corresponding author:** sono@jamstec.go.jp

Mg₂SiO₄ ワズレアイトの高温熱容量測定

梶谷浩*, 恒川有希, 赤荻正樹 (学習院大・理)

High-temperature heat capacity measurement of Mg₂SiO₄ wadsleyite

Hiroshi Kojitani*, Yuki Tsunekawa, Masaki Akaogi (Gakushuin Univ.)

Mg₂SiO₄ ワズレアイト(Wd) は、マントル遷移層における主要構成鉱物の一つと考えられている。Mg₂SiO₄ リングウッドアイトの定圧熱容量(C_p)が、従来の値よりも大きいことが Kojitani et al. (2012) により明らかにされたため、その低压相である Mg₂SiO₄ Wd との相対的なギブスエネルギー関係が調和的ではなくなっていた。このため、Mg₂SiO₄ Wd の高温 C_p を再決定する必要性が生じていた。そこで、本研究では、Mg₂SiO₄ Wd について DSC 法による高温熱容量測定を行った。また、実測された C_p を適用して熱弾性パラメータの再評価を行い、格子振動モデル計算により高温外挿を行った。

熱容量測定用の Mg₂SiO₄ Wd は、学習院大学設置の川井型マルチアンビル高圧発生装置を用いて、出発物質の Mg₂SiO₄ フォルステライトを 15 GPa, 1573 K で 2 時間保持後、急冷回収することにより高圧合成した。回収試料は、微小部 X 線回折測定および顕微ラマン分光測定により Mg₂SiO₄ Wd 単相であることを確認した。高温熱容量測定は、入力補償型の DSC 装置を用いることにより 300–820 K の温度範囲において 10 K の温度間隔かつ 10 K/min のスキャン速度でデータを取得した。なお、DSC 測定には粉末状の Wd 試料を用い、その重量は 16.978 mg であった。

本研究では、0.6%以下の測定精度で高温 C_p が決定された。先行研究の Watanabe (1982) や Ashida et al. (1987) によるデータと比較すると、本研究の測定値は 2–5% 大きい。このことから、従来用いられてきた Wd の高温 C_p は、過小評価されていたことが実験的に示された。さらに、デバイの関係式 $\alpha = \gamma_{\text{th}} C_V / (K_T V)$ を用いた熱膨張率の計算と、Katsura et al. (2009) による P–V–T データへの Birch–Murnaghan 状態方程式の最小二乗フィットを組み合わせることにより、熱弾性パラメータの最適化を行った。得られた熱弾性パラメータを適用した格子振動モデル計算による C_p は、本研究で測定された高温 C_p データと非常によく一致しており、さらなる高温側への外挿値として妥当であることが示唆される。

References

- Ashida et al. (1987) High-pressure research in mineral physics, Terra Scientific Publishing, pp 269-274.
- Katsura et al. (2009) Geophys. Res. Lett., 36, L11307.
- Kojitani et al. (2012) Am. Mineral., 97, 1314–1319.
- Watanabe (1982) High-pressure research in geophysics, Center for Academic Publications, pp 441-464.

Keywords: wadsleyite, heat capacity, DSC, thermoelastic parameter, lattice vibrational model calculation

*Corresponding author: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp

高温高圧下における Fe_5O_6 と Fe_4O_5 の安定性

彦坂晃太郎(東大), 新名良介 (東大/明治大), 廣瀬敬 (東大/東工大), 石井
貴之 (BGI), 大石泰生(JASRI)

The stability of Fe_5O_6 and Fe_4O_5 at high pressure and temperature

Koutaro Hikosaka* (U. Tokyo), Ryosuke Sinmyo (U. Tokyo/Meiji U.), Kei Hirose (U.
Tokyo/Tokyo Tech.), Takayuki Ishii (BGI), Yasuo Ohishi (JASRI)

The oxygen fugacity in the interior of the Earth is largely controlled by iron-bearing minerals. Recent studies have reported a variety of iron oxides with chemical compositions between FeO and Fe_3O_4 above ~ 10 GPa. However, the stabilities of these high-pressure iron oxides remain mostly uninvestigated. In this study, we performed in-situ X-ray diffraction (XRD) measurements in a laser-heated diamond-anvil cell (DAC) to determine the phase relations in both Fe_5O_6 and Fe_4O_5 bulk compositions to 61 GPa and to 2720 K. The results show that Fe_5O_6 is a high-temperature phase stable above 1600 K and ~ 10 GPa, while $\text{FeO} + \text{Fe}_4\text{O}_5$ are formed at relatively low temperatures. We observed the decomposition of Fe_5O_6 into $2\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ above 38 GPa and the decomposition of Fe_4O_5 into $\text{FeO} + \text{h-Fe}_3\text{O}_4$ at a similar pressure range. The coexistence of FeO and Fe_3O_4 indicates that none of the recently discovered compounds between FeO and Fe_3O_4 (i.e., Fe_5O_6 , Fe_9O_{11} , Fe_4O_5 , and Fe_7O_9) are formed beyond ~ 40 GPa at 1800 K, corresponding to conditions in the shallow lower mantle. Additionally, as some superdeep diamonds have genetic links with these high-pressure iron oxides, our results give constraints on pressure and temperature conditions of their formation.

Key words: iron oxide, diamond-anvil cell, high pressure, Fe_4O_5 , Fe_5O_6

*Corresponding author. (E-mail: hikosaka@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)

クロムスピネルを含むケイ酸塩鉱物系の高圧相関係

¹吉田和存, ¹梶谷浩, ¹赤荻正樹* (¹学習院大理)

High-pressure phase relations in chromite spinel-bearing systems

¹Kazuaki Yoshida, ¹Hiroshi Kojitani, ¹Masaki Akaogi*

(¹Fac. Sci., Gakushuin Univ.)

クロミタイトは Cr-spinel(Ch)と olivine(Ol)を主要構成鉱物とする岩石である。その中で、diopside(Di)の離溶組織や diamond を含む Ch を持つ“超高压クロミタイト”はマントル深部を循環したと考えられ、その成因が広く議論されている。しかし、その基礎となる高圧相関係の研究はまだ十分にされていない。本研究では、Ch と Ol の主成分系である MgCr_2O_4 - Mg_2SiO_4 系と、Di-Ch の主成分系である $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - MgCr_2O_4 系の高圧相関係を詳細に明らかにし、超高压クロミタイトが経験した圧力条件を考察した。

マルチアンビル装置を用い、これらの系の 28GPa まで 1200~1600℃での相平衡実験を行い、回収試料の微小領域 X 線回折データと組成分析により相関係を決定した。

MgCr_2O_4 - Mg_2SiO_4 系では、1600℃と 1400℃(図 1)のどちらの温度でも、約 13GPa 以上では Ol と Ch が反応し、wadsleyite(Wd)、anhydrous phase B (Anh-B)、modified ludwigite (mLd)、garnet(Gt)のいずれかを含む 2~3 相に変化し、20-23GPa で ringwoodite (Rw) + calcium titanate (CT)が安定になり、25-26GPa 以上で bridgmanite (Brg) + periclase (Pe) + CT が安定になった。各相の分析値からマスバランス計算により鉱物量比を求め、密度を計算

*Correspond. author: masaki.akaogi@gakushuin.ac.jp

し、圧力による相組合せの変化と共に密度が増加することを確認した。

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - MgCr_2O_4 系では、Ch と Gt が約 10GPa 以上で六方晶(NAL)相(Hp)を生成し、圧力増加と共に Hp と共存する相が変化し、26GPa 以上では CaSiO_3 perovskite (CaPv)と CT を含む相組合せになることが示された。また、10GPa 以下では Gt と共存する Ch に Ca が含まれないことが示された。

超高压クロミタイトには、Ch と Ol が反応して形成される相や Hp 相が見い出されていないことから、超高压クロミタイトが経験した圧力は最大でも 10~13GPa であり、上部マントル内の圧力条件下で循環したと推定される。

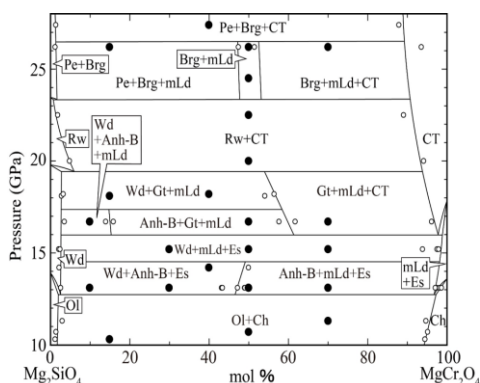


図 1. MgCr_2O_4 - Mg_2SiO_4 系の相図(1400℃)

δ -(Al,Fe)OOH 単結晶の高圧合成

川添貴章*、大平格、石井貴之、鈴木昭夫、大谷栄治

(広大・理、バイロイト大・BGI、東北大・理、カーネギー研究所)

Single crystal synthesis of δ -(Al,Fe)OOH

Takaaki Kawazoe*, Itaru Ohira, Takayuki Ishii, Akio Suzuki, Eiji Ohtani

(Hiroshima Univ., Univ. Bayreuth BGI, Tohoku Univ., Carnegie Institution of Washington)

<はじめに>

δ -(Al,Fe)OOH は、地球深部における水循環を解明する上で重要な相である。この相は ~17 wt% の水を含み、マントル最下部まで水をもたらす可能性がある。このため、この相の物性を明らかにする必要がある。

大型単結晶は、精密加工により試料の形状・結晶方位を制御し、様々な物性が測定されている。近年では、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧実験の出発物質として活用されている [1]。

これらのため、本研究では δ -(Al,Fe)OOH 大型単結晶の高圧合成に取り組んだ [2]。

<実験方法>

出発物質には $\text{Al}(\text{OH})_3$ 試薬粉末もしくは $\text{Al}(\text{OH})_3$ と Fe_2O_3 の混合粉末を用いた。出発物質は $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ カプセルに封入した。

高圧合成実験は、川井型マルチアンビル装置を用いて行った。実験圧力・温度は 21 GPa、1470 K であり、4 h 保持し急冷した。

回収試料は、偏光顕微鏡、単結晶 X 線回折装置、電子プローブマイクロアナライザー

を用いて分析した。

<結果と議論>

δ -AlOOH・ δ -(Al,Fe)OOH 大型単結晶の合成に成功した (図 1)。単結晶の大きさは、0.4-0.6 mm 以下であった。 δ -(Al,Fe)OOH の $\text{Fe}/(\text{Al}+\text{Fe})$ は、0.0469(8) と 0.122(3) であった。

合成した δ -(Al,Fe)OOH は、DAC を用いた圧縮挙動とスピン状態の研究に活用している (Ohira et al. *Am Mineral* 印刷中)。

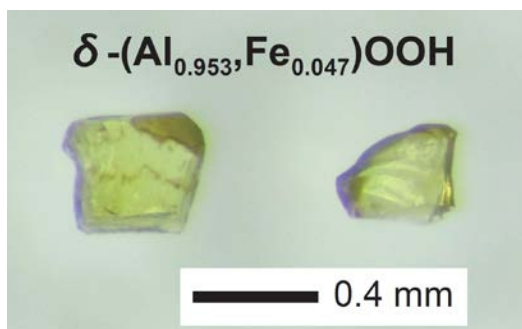


図 1. δ -($\text{Al}_{0.953}\text{Fe}_{0.047}$)OOH 大型単結晶の写真。

[1] J Buchen et al. (2018), *EPSL* 498, 77-87.

[2] T Kawazoe et al. (2017), *Am Mineral* 102, 1953-1956.

Keywords: δ -AlOOH, δ -(Al,Fe)OOH, water, single crystal, multi-anvil apparatus

*Corresponding author: kawazoe@hiroshima-u.ac.jp

高温高圧下における無水斜方輝石の転位クリープ

坪川祐美子¹・大内智博¹・肥後祐司²・
丹下慶範²・入船徹男¹ (¹愛媛大・GRC、²JASRI)

Dislocation creep of dry orthopyroxene aggregates under high P-T conditions

Yumiko Tsubokawa^{*1}・Tomohiro Ohuchi¹・Yuji Higo²・
Yoshinori Tange²・Tetsuo Irifune¹ (¹Ehime Univ. ²JASRI)

地球においてプレートテクトニクスが起きるために必要なプレートの理論強度は 150 MPa 以下と考えられているが[1]、プレートの最主要鉱物であるカンラン石の強度は 500-600 MPa 程度と強すぎる[2]。つまり地球では何らかの理由においてプレート強度が「弱化」している必要がある。

斜方輝石はプレートで 2 番目に多い鉱物であり、カンラン石より低い強度を持ちうることが実験的に指摘されている[3]。しかしながらこれは単結晶試料を用いた最も容易なすべり系による評価であり、天然のような多数のすべり系が競合した中での強度検討を行うことは重要である。そこで本研究では、多結晶の斜方輝石を用いた変形実験から、プレート強度の「弱化」に及ぼす斜方輝石の影響を評価することを試みた。

本研究では、沈み込むプレート内の条件下 (圧力 1.4-6.8 GPa、温度 1273-1473 K) における無水の斜方輝石多結晶体のその場観察一軸圧縮実験を行った。出発物質は川井型マルチアンビル高圧発生装置を用いて焼結した。回収試料は雰囲気炉で加熱処理することで、溶存する水の除去を行った。変形実験には SPring-8 の BL04B1 に設置の D-DIA 型変形装置 (SPEED-Mk. II) を用いた。変形中の試料歪および差応力の決定は、X 線ラジオグラフィーおよび二次元 X 線回折パターンをそれぞれ用いて行った。変形後の回収試料については TEM による転位の組織観察を行った。

実験で得られた応力-歪曲線から、各実験において試料歪が 4%以上で定常クリープ領域 (応力 200-1200 MPa) に至ることを確認し

た。この定常クリープ状態において、斜方輝石の転位クリープの流動則の応力指数は $n \approx 2.8$ となった。また活性化エネルギー (Q) および活性化体積 (V^*) はそれぞれ ~ 180 kJ/mol と ~ 11 cm³/mol が求められた。得られた応力指数の値および回収試料中に多数存在する転位から、斜方輝石多結晶体では転位クリープによる変形が進行したと考えられる。試料中には少なくとも (100) 面および (010) 面の 2 つのすべり面が観察され、転位のバーガースベクトルは [001] または [0kl] であることが分かった。これらの結果は全て、斜方輝石で報告されている 2 つの主要なすべり系 ((100)[001]および(010)[001]) による変形と調和的である。

本研究で得られた無水斜方輝石の転位クリープ強度は、沈み込むプレートに対応する温度圧力条件において無水カンラン石のもの[4]より顕著に低い値であった。また本実験結果を用いて沈み込むプレートの強度 (約 30 %の斜方輝石が存在すると仮定した場合) を推察すると、その強度は 150 MPa 以下となりうることが明らかになった。以上のことから、無水斜方輝石の転位クリープが地球型惑星におけるプレートテクトニクスの可否を決定づけているものと考えられる。

- [1] Richards et al. (2001) *Geochim. Geophys. Geosyst.*, 2, 2000G000115.
- [2] Hirth and Kohlstedt (1995) *J. Geophys. Res.*, 100 (B8), 15441-15449.
- [3] Ohuchi et al. (2011) *Contrib. Mineral. Petrol.*, 161, 961-975.
- [4] Karato and Jung (2003) *Philos. Mag.*, 83, 401-414.

Keywords: Orthopyroxene, Deformation experiment, Dislocation creep, Upper mantle

*Corresponding author: tsubokawa@sci.ehime-u.ac.jp

Oral presentation | R1: Characterization and description of minerals

📅 Sun. Sep 22, 2019 2:00 PM - 3:00 PM JST | Sun. Sep 22, 2019 5:00 AM - 6:00 AM UTC | 🏛️ Lecture 1a
Lecture

R1: Characterization and description of minerals

Chairperson: Ysuyuki Banno

[座長]

坂野 靖行 : R1-10~R1-13

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[R1-10] Sauconite and fraipontite from Kiura mine, Oita Prefecture, Japan

*Hiroki Ide¹, Siichiro Uehara¹, Yohei Shirose² (1. Kyushu Univ., Fac. Sci., Dept. Earth & Planet Sci., 2. Kyoto Univ., Mus.)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R1-11] A re-examination on kobeite-(Y) for the redefinition

*Ritsuro Miyawaki¹, Toshiaki Shimura², Koichi Momma¹, Satoshi Matsubara¹, Akira Kato¹ (1. National Museum of Nature and Science, 2. Yamaguchi Univ.)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R1-12] Texture analyses of pyrrhotite pseudomorphs from Hakurei site, Okinawa

*Toshiro Nagase¹, Tatsuo Nozaki², Yutaro Takaya³, Jun-ichiro Ishibashi⁴, Hidenori Kumagai², Leina Maeda² (1. Tohoku Uni. Museum, 2. JAMSTEC, 3. Waseda Univ., 4. Kyusyu Univ.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R1-13] Nevadaite from Ishidera, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan

*Yohei Shirose¹, Satomi Enju³, Kenji Tsuruta⁴, Norimasa Shimobayashi² (1. Kyoto Uni. Mus., 2. Kyoto Uni. Sci., 3. Ritsumeikan Uni., 4. Kyoto City Univ. Arts.)

大分県木浦鉱山産ソーコナイト及びフライポンタイト

井手大生・上原誠一郎(九大・理・地惑)・白勢洋平(京大・博物館)

Sauconite and fraipontite from Kiura mine, Oita Prefecture, Japan

Hiroki Ide*, Seiichiro Uehara (Dept. Earth & Planet Sci., Fac. Sci., Kyushu Univ.),

Yohei Shirose (Mus., Kyoto Univ.)

1. はじめに 米国ペンシルベニア州のソーコンバレーからサポナイトの亜鉛置換体であるソーコナイト $[\text{Na}_{0.3}\text{Zn}_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ が報告(Ross, 1946)されて以降、亜鉛粘土鉱物の報告例は非常に少ない(Steinberg *et al.*, 1985 など)。最近、Boni *et al.*(2009)はAccha 亜鉛鉱床からソーコナイトを、Choulet *et al.*(2016)はBou Arhous 亜鉛鉱床からソーコナイト、フライポンタイト $[(\text{Zn}_{3-x}\text{Al}_x)(\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5(\text{OH})_4]$ を報告した。フライポンタイトはアメス石 $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{SiAl})\text{O}_5(\text{OH})_4]$ の亜鉛置換体であると考えられる(e.g., Fransolet & Bourguignon, 1975)。今回、大分県木浦鉱山からソーコナイトとフライポンタイトを確認したので、それらの産状、組織、化学組成、X線回折パターンなどの鉱物学的特徴を報告する。

2. 実験手法 全岩と定方位試料のX線回折分析はリガク Ultima IV、不定方位試料の分析はRINT RAPID IIを用いた。化学組成分析、微細組織観察はOxford Ins.製EDSを装着したJEOL JSM-7001Fを用いた。

3. 結果 X線回折実験の結果、ソーコナイトを含む粘土の定方位試料は15.0 Å, 7.3 Å, 4.8 Å, 3.6 Åの反射を示し、EG処理

を行ったところ、17.7 Å, 8.2 Å, 7.2 Åの反射を示し、スメクタイトの他に、カオリン-蛇紋石グループに特徴的なピークを示した。また、060 = 1.54 Åを示し、3八面体型層状珪酸塩の特徴を示した。

SEM観察の結果、粘土部は粗粒部(粒径1-3 μm)と細粒部(1 μm以下)からなる縞状組織が発達している。細粒部はソーコナイトの組成を示し、粗粒部ではソーコナイト、サポナイト、鉄サポナイト、アメス石、フライポンタイトの粒子が密に共生している。SEM-EDSによる化学分析の結果、本産地のソーコナイトはZn, Mg, Fe置換が顕著に見られ、 $(\text{Ca}_{0.17}\text{K}_{0.01})_{0.18}(\text{Zn}_{2.44}\text{Fe}_{0.32}\text{Al}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{Ti}_{0.03})_{3.14}(\text{Si}_{3.07}\text{Al}_{0.93})_{4.00}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から $(\text{Ca}_{0.07}\text{K}_{0.06})_{0.13}(\text{Zn}_{1.00}\text{Mg}_{0.89}\text{Fe}_{0.83}\text{Al}_{0.47}\text{Ti}_{0.04})_{3.24}(\text{Si}_{2.74}\text{Al}_{1.26})_{4.00}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の組成の幅を持つ。フライポンタイトの平均化学組成は $(\text{Ca}_{0.05}\text{K}_{0.01})_{0.06}(\text{Zn}_{0.86}\text{Mg}_{0.76}\text{Fe}_{0.62}\text{Al}_{0.59}\text{Ti}_{0.03})_{2.86}(\text{Si}_{1.57}\text{Al}_{0.43})_{2.00}\text{O}_5(\text{OH})_4$ であり、Mg, Feを多く含む。

浅成鉱床の酸化帯に含まれる亜鉛粘土鉱物は複雑な鉱物組み合わせ、産状があり、今後、さらに他の鉱床についても詳細な検討が必要である。

Keywords: sauconite, fraipontite, saponite, Kiura mine
*Corresponding author: ide.hiroki.506@s.kyushu-u.ac.jp

河辺石の再定義に向けた再検討

宮脇 律郎*(国立科博)・志村 俊昭(山口大・創成科学)・門馬 綱一(国立科博)・
松原 聡(国立科博)・加藤 昭(国立科博)

A re-examination on kobeite-(Y) for the redefinition

Ritsuro Miyawaki*(NMNS), Toshiaki Shimura (Yamaguchi Univ.), Koichi Momma (NMNS),
Satoshi Matsubara(NMNS) and Akira Kato(NMNS)

Kobeite-(Y) was re-examined with a specimen from the type locality, Kobe, Kyoto, Japan. DTA/TG curves revealed 4 steps of weight loss of dehydrations. The metamictized kobeite-(Y) crystallized into a cubic phase showing a pyrochlore-type structure at 650°C. The cubic phase transited into another phase of trigonal zirconolite-3T type structure at 775°C. The morphology of kobeite-(Y) indicates the pre-metamict original crystal structure is trigonal. Zirconium was confirmed as an essential constituent in kobeite-(Y) by means of EMP. Kobeite-(Y) should be redefined as $\text{YZr}(\text{TiFe}^{3+})\text{O}_7$, the Y-analogue of zirconolite, $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$.

河辺石[kobeite-(Y)]は田久保ら(1950)により京都府中郡河辺村(現在、京丹後市大宮町河辺)白石からイットリウムとチタンを主成分としウランとニオブ、タンタル、鉄などを含有するユークセン石・ポリクレース類縁の新種 $(\text{Y,U})(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_6$ として記載された。後年、化学組成の再分析によりジルコニウムが必須元素であることが指摘されたが、再定義には至っていない。河辺石は柱状の双晶とその平行連晶の集合体として産し、自形の結晶面を持つが、メタミクト化が進みX線回折は観測されないため、結晶構造のみならず晶系、格子定数が未だ不明である。加藤(1989)は、既報の焼成再結晶化実験結果の精査から、河辺石はジルコノ石の三方晶系ポリタイプの希土類元素置換体に相当すると指摘した。近年、ジルコノ石の直方晶系ポリタイプ(藤井・上原, 2011; 福本・皆川, 2012)や類縁鉱物(志村ら, 2018)の報告もあり、河辺石の再定義に向けて、原記載産地の標本を用いた化学組成と加熱処理再結晶化による結晶データの測定を行った。

原記載産地産標本から NSM-M32642(櫻井標本)を選抜し、暗褐色の河辺石柱状連晶を母岩の灰肉色の長石(微斜長石・曹長石)から分

離し、電子線マイクロプローブ(EMP)による化学組成定量、示差熱分析、粉末X線回折実験を行った。

示差熱分析は、室温から4段階の重量減少を示し、その減量は、吸着水や、メタミクト化に伴う水和反応で生じた水酸化物イオンなどの脱水反応によるものと考えられる。650°Cまで加熱すると、面間隔2.90 Åの回折線が現れ、750°Cまで加熱した試料のX線回折パターンは、パイロクロア石の回折パターンに良く合致し、5本の回折線から $a = 10.0662(6)$ Åの立方晶格子定数が得られた。1150°Cまで加熱した試料の回折線の多くはジルコノ石の三方晶系ポリタイプの回折パターンに合致し、精密化した格子定数は、 $a = 7.25427(12)$, $c = 16.7986(4)$ Åである。

河辺石の結晶の外形は、立方晶系ではなく三方晶系に整合することから、河辺石の原構造は、立方晶のパイロクロア石型ではなく、三方晶ジルコノ石型と結論される。従って河辺石は、ジルコノ石 $[(\text{Ca,Y})\text{Zr}(\text{Ti,Mg,Al})_2\text{O}_7]$ の希土類置換体 $[(\text{Y,Ca})\text{Zr}(\text{Ti,Fe}^{3+})_2\text{O}_7]$ 、理想式は $\text{YZr}(\text{TiFe}^{3+})\text{O}_7$ と再定義されるべきである。

Keywords: kobeite-(Y), zirconium, zirconolite

*Corresponding author: miyawaki@kahaku.go.jp

沖縄HAKUREIサイトの磁硫鉄鉱仮像組織の解析

長瀬敏郎(東北大・総博), 野崎達生(海洋機構), 高谷雄太郎(早大・創造理工), 石橋純一郎(九大・理), 熊谷英憲・前田怜奈(海洋機構)

Texture analyses of pyrrhotite pseudomorphs from Hakurei site, Okinawa

T. Nagase* (Tohoku Univ.), T. Nozaki (JAMSTEC), Y. Takaya (Waseda Univ.),
J.-i. Ishibashi (Kyusyu Univ.), H. Kumagai and L. Maeda (JAMSTEC)

【はじめに】

磁硫鉄鉱が黄鉄鉱や白鉄鉱に交代された仮像は天然の鉱石中にしばしば観察され, これまでに多くの研究が行われてきた (例えば, Einaudi, 1971; Fleet, 1978; Ramdohr, 1980)。磁硫鉄鉱の仮像組織の多様性の原因については再現実験により確かめられ (Murowchich, 1992; Qian *et al.*, 2011), 溶液の性質によって形成組織が異なることが示唆されている。

SIP沖縄トラフ熱水性堆積物掘削Ⅲ (CK16-05航海, Exp. 909) において, 中部沖縄トラフ伊是名海穴HAKUREIサイトでの地球深部探査船「ちきゅう」による掘削が行われた。得られたコア試料中には磁硫鉄鉱が黄鉄鉱・白鉄鉱により交代された仮像が多く認められ, 鉱石の主体部をなす。海底熱水鉱床ならびに黒鉄鉱床の形成過程において鉱物の交代作用は重要な役割を果たしていると考えられている。今回, 磁硫鉄鉱の仮像組織について解析を行い, この鉱床での仮像の形成過程について考察する。

【試料ならびに観察方法】

観察試料には, 伊是名海穴HAKUREIサイト (Sites C9025 - C9032) の掘削コア試料を用い, 光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL JEM-7001) により鉱物組織を観察した。結晶方位解析には, SEMに付随した電子線後方散乱回折装置 (OXFORD, AZtec EBSD

system) を用いた。

【結果ならびに考察】

HAKUREIサイトの鉱石は黄鉄鉱, 白鉄鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 黄銅鉱を主体とし磁硫鉄鉱, アイソキューバ鉱, ウルツ鉱, 硫砒銅鉱, 重晶石, 硬石膏, 硫酸鉛鉱などを伴う。鉱石はその様相から黒鉄質, 黄鉄質そして黄鉄鉱・白鉄鉱鉱石の3つのタイプに分類される。黄鉄鉱・白鉄鉱鉱石は多孔質な構造をもち, 磁硫鉄鉱の仮像が普遍的に認められる。磁硫鉄鉱仮像組織の特徴としては, 1) 黄鉄鉱が包晶することで型取りされ, 結晶中心部が溶脱した“ヌケガラ”のタイプや, 2) 黄鉄鉱が包晶し, 結晶内部も黄鉄鉱結晶で埋められたもの, 3) 磁硫鉄鉱の形態をそのままに内部が細粒な白鉄鉱により交代されたもの。などいくつかのタイプがある。磁硫鉄鉱と白鉄鉱にはトポタキシーの関係が確認され, 両者の結晶学的関係はこれまで報告されているものと一致する。

これらの観察結果からHAKUREIサイトの鉱石は, 最初温度300度以上の高温で低い硫黄フュガシティーの熱水溶液で鉱化し, 磁硫鉄鉱が沈殿した。その後, より温度が低く, 強酸性・高硫化の溶液によって交代作用を受けた。この際, この溶液を媒介した相変化により黄鉄鉱や白鉄鉱が生じ, 磁硫鉄鉱の仮像が形成されたと考えられる。

Keywords: Pyrrhotite, Pseudomorph, Pyrite, Marcasite, Hakurei site

*Corresponding author: nagase@tohoku.ac.jp

京都府和束町石寺産ネバダ石

白勢洋平 (京大・博物館)・延寿里美 (立命館大)・鶴田憲次 (京都芸大)・

下林典正 (京大・院理)

Nevadaite from Ishidera, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan

Yohei Shirose* (Univ. Mus., Kyoto Univ.), Satomi Enju (Ritsumeikan Univ.),

Kenji Tsuruta (Kyoto City Univ. Arts.), and Norimasa Shimobayashi (Grad. Sch., Kyoto Univ.)

ネバダ石 (Nevadaite) は, Cooper et al. (2004) により米国ネバダ州 Gold Quarry 鉱山から初めて報告された二次磷酸塩鉱物であり, $(\text{Cu}^{2+}, \square, \text{Al}, \text{V}^{3+})_6[\text{Al}_8(\text{PO}_4)_8\text{F}_8](\text{OH})_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ の理想化学組成が提唱された。その後は, キルギス共和国 Kara-Chagyr 地域からの産出が報告されたのみの極めて希産な鉱物である (Karpenko et al., 2009)。いずれの産地でもバナジウム鉱物を伴う。本研究では, 京都府和束町石寺に分布する変堆積岩を貫く石英脈中から世界で三番目となるネバダ石を見出したので, その鉱物学的特徴を報告する。

石寺地域の石英脈からは, 灰重石, 燐灰石の変質により形成された多様なタングステン酸塩, 磷酸塩鉱物が産する (鶴田ら, 2008; Shimobayashi et al., 2012; 白勢ら, 2018)。ネバダ石は燐灰石の変質部の空洞中に, 無色の不明鉱物, 単斜燐鉄鉱, ストレング石, 石膏, 白雲母を伴い産出する。ネバダ石は水色の直径 0.1 mm 程度の球-膜状の集合である。SEM 観察の結果, 厚さ 1 μm 以下, 幅 10 μm 以下の微細な伸長した板状結晶が放射状に集合していることがわかった (Fig. 1)。

XRD 実験の結果, 石寺産ネバダ石は PDF# 01-073-7360 とよく一致し, 直方晶系で指数付けすると, 格子定数は他産地のものよりやや大きく, $a = 12.152(4) \text{ \AA}$, $b = 19.068(7) \text{ \AA}$, $c = 4.964(2) \text{ \AA}$, $V = 1150.1(5) \text{ \AA}^3$ となった。

EPMA を用いた化学分析の結果, 明瞭な組成変化はなく, $(\text{Cu}_{3.06}\square_{2.94})_{\Sigma 6.00}\text{Al}_{7.96}(\text{PO}_4)_4.00$

Keywords: Nevadaite, phosphate, unknown mineral, hydrothermal alteration, Ishidera

*Corresponding author: shirose.yohei.6n@kyoto-u.ac.jp

$[\text{PO}_3(\text{OH})]_{4.00}[\text{F}_{4.95}(\text{OH})_{3.05}]_{\Sigma 8.00}(\text{OH})_2 \cdot 16.41 (\text{H}_2\text{O})$ の平均値で表すことができた。これまでの報告例と異なり, バナジウムが一切含まれず, 六配位の M 席の三価の陽イオンを二価の銅が置き換えていると考えられる。 M 席に入る元素については, $M^1(\text{Cu}^{2+}, \square)_2 M^2(\square, \text{Cu}^{2+}, \text{V}^{3+})_2 M^3(\text{Al}, \text{V}^{3+}, \text{Cu}^{2+})_2$ と考えられ, $M(\text{Cu}^{2+}_2 \square_2 \text{Al}_2)$ といった端成分が提唱されていた (Cooper et al., 2004)。しかしながら, 本産地のネバダ石では $\text{Cu}^{2+}_2 \square_2 (\text{Cu}, \square)$ となるため, 理想化学式 $(\text{Cu}_3 \square_3) \text{Al}_8 (\text{PO}_4)_4 [\text{PO}_3(\text{OH})]_4 [\text{F}_5(\text{OH})]_8 (\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ の, ネバダ石の Cu 置換体と考えることもできる。今後結晶構造についてより詳細な検討が必要である。

共生する無色の不明磷酸塩鉱物もフッ素に富んでおり, これらの二次鉱物はフッ素燐灰石が分解し, アルミニウムに富む溶液と反応して形成されたと考えられる。この産地から報告されたエムプロロ石 $[\text{WAlO}_3(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ などの他の希少鉱物も, 同様の形成環境にあったと考えられ, 石寺地域の熱水変質反応を特徴づけるものである。

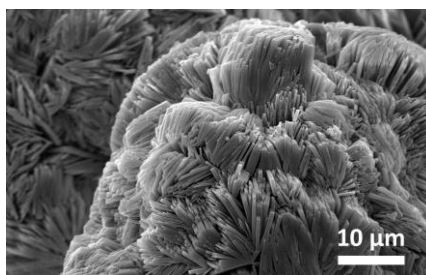


Fig. 1 Secondary electron image of spherical aggregates of platy nevadaite from Ishidera.

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Sun. Sep 22, 2019 2:00 PM - 3:00 PM JST | Sun. Sep 22, 2019 5:00 AM - 6:00 AM UTC | 🏛 Lecture 1b
Lecture

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Ryosuke Shinmyo

[座長]

新名 良介：R3-10～R3-13

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[R3-10] Olivine-spinel transformation under shear deformation: Conditions for transformation-induced weakening

*Kubo Tomoaki¹, Kazuya Moriyama¹, Yuichiro Mori¹, Masahiro Imamura¹, Sanae Koizumi², Yu Nishihara³, Akio Suzuki⁴, Yuji Higo⁵, Yoshinori Tange⁵ (1. Kyushu Univ., Sci, 2. Tokyo Univ., ERI, 3. Ehime Univ., GRC, 4. Tohoku Univ., Sci, 5. JASRI)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R3-11] UHP pseudotachylyte and nanodiamond

*Tadao NISHIYAMA¹, Kouhei Unoki¹, Ukyo Nishi¹, Tomoya Fujimoto¹, Akira Yoshiasa¹, Hiroaki Ohfuji², Masami Terauchi³ (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 2. Geodynamics Reserach Center, Ehime University, 3. Institue of Multidisciplinary Reserach for Advanced Materials)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R3-12] Mineralogical characteristics of nano-polycrystalline diamond in pseudotachylyte from Nishisonogi metamorphic rock

*Hiroaki Ohfuji¹, Tadao Nishiyama² (1. GRC, Ehime Univ., 2. Kumamoto Univ., Sci)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R3-13] Characteristics and problems of quantitative chemical analysis in ATEM part 2

*Kiyoshi Fujino¹, Hiroaki Ohfuji¹ (1. GRC, Ehime Univ.)

せん断変形場におけるオリビン-スピネル相転移：相転移誘起の軟化条件の探索

久保友明*, 森山一哉, 森悠一郎, 今村公裕 (九大理), 小泉早苗 (東大地震研), 西原遊 (愛媛大 GRC),
鈴木昭夫 (東大理), 肥後祐司, 丹下慶範 (JASRI)

Olivine-spinel transformation under shear deformation: Conditions for transformation-induced weakening

T. KUBO, K. Moriyama, Y. Mori, M. Imamura (Kyushu Univ.), S. Koizumi (ERI), Y. Nishihara (GRC),
A. Suzuki (Tohoku Univ.), Y. Higo, Y. Tange (JASRI)

1. はじめに

近年、D-DIA 型および D-111 型高压変形装置の開発により、マントル遷移層から下部マントル最上部条件における定量的な変形実験が可能になった。我々は、それらの高压変形装置に放射光単色 X 線および AE 測定を組み合わせ、オリビン-スピネル非平衡相転移が誘起する軟化やせん断不安定化プロセスの解明に取り組んでいる。それは沈み込んだ深部プレート (遷移層スラブ) の力学特性、特に上下マントル境界付近での滞留や深発地震を理解する上で重要なプロセスであると考えている。本発表では、せん断変形場で行っている Fe_2SiO_4 および Mg_2SiO_4 のオリビン-スピネル相転移実験の結果を報告し、相転移が誘起する軟化現象に関して予備的な考察を行う。

2. 実験方法

出発物質として Fe_2SiO_4 fayalite および Mg_2SiO_4 forsterite 焼結多結晶体を用いて、前者は Spring-8 の BL04B1 設置の D-DIA 型装置に MA6-6 型セルを、後者は PF-AR の NE7A 設置の D-111 型装置に KAWAI 型セルを組み込んで、高压せん断変形場でオリビン-スピネル相転移実験を行っている。厚さ $300\ \mu\text{m}$ の出発物質の上下に 45° カットしたアルミナピストンを配置しせん断変形場を実現する。常温加圧後にまずオリビンの安定領域において焼きなましを行い、その後、相転移が起こらない低温下においてスピネル相安定領域まで加圧する。そこで上下アンビル変位速度 ($200\text{--}400\ \mu\text{m/h}$) と昇温速度 ($0.1\text{--}0.2\ \text{K/s}$) を一定にして、変形しながら昇温を開始する。 $50\text{--}60\text{keV}$ の放射光単色 X 線を用いて約 4-5 分毎に 2 次元 X 線回折パターンと X 線ラジオグラフィ像を取得し、せん断変形場での相転移の進行と応力-ひずみ曲線の同時測定を行う。このようにして、変形速度、反応速度 (昇温速度)、過剰圧による相転移組織変化などをパラメータに、相転移誘起の軟化が起こる条件を探索している。せん断不安定化に着目した同様の実験は、一軸圧縮変形場で AE 測定を組み合わせで行っている (本年会、森他)。

3. 結果と考察

過剰圧が大きいほど相転移開始温度は低下し、 Fe_2SiO_4 では $8\text{--}12\text{GPa}$, $500\text{--}700^\circ\text{C}$ 付近で、 Mg_2SiO_4 では $17\text{--}22\text{GPa}$, $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ 付近で、スピネル相 (それぞれ ahrensite および ringwoodite) の出現が確認された。せん断ひずみ速度はそれぞれ $8.7 \times 10^{-5}\text{--}7.3 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ および $2.7 \times 10^{-6}\text{--}2.7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ 、最

大せん断ひずみ量はそれぞれ $1.2\text{--}2.8$ および $0.15\text{--}0.25$ であり、全体として均質変形が進行した (Fig. 1)。後者ではせん断ピストンに溝加工を施しておらず、それが原因でひずみ量が少ないのかもしれない。アンビル変位速度が一定であってもせん断ひずみ速度は一定ではなく、昇温とともに、また相転移とともに上昇する傾向があり、特に D-111 型装置を用いた Mg_2SiO_4 の実験で顕著である。これが相転移誘起の軟化を示しているのかについてはもう少し検討が必要である。

せん断変形場で相転移が進行する際の応力変化を、オリビン、スピネルそれぞれの相から推定する解析を行っている。まだ予備的な段階ではあるが、特に過剰圧が大きい条件においてスピネル相の応力が小さくなる傾向にある。これは細粒化による軟化を示している可能性があるが、回収試料の変形相転移組織と合わせて検討していく必要がある。

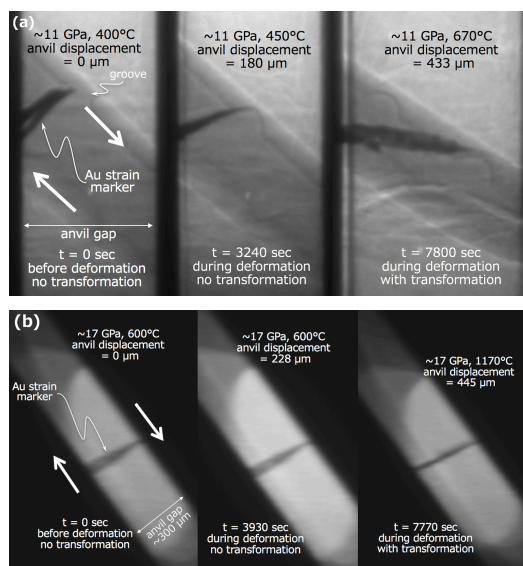


Fig.1. X-ray radiography images showing the rotation of Au stain marker during shear deformation with the olivine-spinel transformation in Fe_2SiO_4 (a, D-DIA) and Mg_2SiO_4 (b, D-111).

Keywords: olivine-spinel transformation, shear, weakening

*corresponding author: kubotomo@geo.kyushu-u.ac.jp

超高压シュードタキライトとナノダイヤモンド

西山忠男*, 鶴木康平, 西 右京, 藤本智也, 吉朝朗 (熊大理)・
大藤弘明 (愛媛大地球深部セ)・寺内正己 (東北大多元研)

UHP pseudotachylyte and nanodiamond

Tadao Nishiyama*, Kouhei Unoki, Ukyo Nishi, Tomoya Fujimoto, Akira Yoshiasa (Kumamoto U.),
Hiroaki Ohfuji (Ehime U.) and Masami Terauchi (Touhoku U.)

長崎県西彼杵変成岩（白亜紀低温高压型変成岩）と熊本県肥後変成岩（白亜紀高温低压型変成岩）から超高压シュードタキライトを発見した。また西彼杵変成岩中のシュードタキライトからはナノダイヤモンドが発見された。その鉱物学的詳細については、引き続き大藤氏の講演で紹介する。西彼杵変成岩中のものは、石英炭酸塩岩（蛇紋岩の一部が CO_2 の作用で分解生成した岩石）中に幅 1 cm 程度の黒色脈として発達する。ガラス状光沢を有し、分岐構造を示すが、ガラスは残存せず、微細な石英とマグネサイトの集合体となっている。この中に、径数 10 ミクロン程度の非晶質カーボンが含まれ、その一部にナノダイヤモンド集合体（ラマン分光法、TEM（大藤）、EPMA-SXES 法（寺内）により確認）が産する。ナノダイヤモンド集合体は径 1~2 ミクロンで、矩形を示し、一見単結晶のように見えるが、多結晶集合体であり、一部はロンズデーライトの構造を示す。シュードタキライトは、特徴的な組織（径 1 mm~数 mm の球状のマグネサイトに富む集合体が、石英に富む基質中に散在し、基質には流動したような組織が発達す

る）を有し、これはこのシュードタキライトが一度融解し、再び再結晶したことを示す。石英とマグネサイトの融解は Kakizawa et al. (2015: JMPS, 110, 179-188)によれば 6 GPa 以上、1600°C 以上の条件であり、このシュードタキライトが超高压条件で形成されたことを示す。

肥後変成岩中のシュードタキライトは、大理岩中に幅 10 cm 程度の黒色脈として産する。分岐構造を示すが、ガラスは残存していない。鏡下では、西彼杵のものと酷似する球状組織が観察される。SEM による観察では、ドロマイトを主とする基質中に、珪酸塩鉱物（石英と Al-Si 粘土鉱物）を主とするドメイン（径数 mm）が球状に発達している。ドロマイトは径 10 ミクロン程度の半自形~他形結晶集合体で、複雑な振動累帯構造を示す。この中には破碎組織を示す石英粒子が含まれ、破碎粒子の粒間をドロマイトが埋めている。この組織は、液相不混和を示す、炭酸塩メルトとケイ酸塩メルトからの結晶化を示唆する。CaCO₃ – MgCO₃ 系の相図から、融解条件を推定すると、3.5 GPa, 1280°C 程度と見積もられる。

西彼杵変成岩中のシュードタキライトより見出された ナノ多結晶ダイヤモンドの鉱物学的特徴

大藤 弘明* (愛媛大・GRC), 西山 忠男 (熊大・理)

Mineralogical characteristics of nano-polycrystalline diamond in pseudotachylyte from Nishisonogi metamorphic rock

Hiroaki Ohfuji* (GRC, Ehime Univ.), Tadao Nishiyama (Sci., Kumamoto Univ)

Here we report the mineralogical characteristics of nano-polycrystalline diamond grains included in quartz-carbonate pseudotachylyte in Nishisonogi metamorphic rock. They were found in carbonaceous aggregate of a few tens of micrometer in quartz and magnesite grains. The diamond grains are 1-2 μm and show angular to pseudo-euhedral shapes surrounded by amorphous carbon. They consist of very well-sintered diamond crystals of $<5 - 20 \text{ nm}$ and contain no pores. Electron diffraction revealed that they, as a whole, are randomly aggregated but showed weak preferred orientations at local scales in which the coaxial relation of diamond 111 // lonsdaleite 100 was sometimes found.

筆者らは数年前から長崎県に分布する西彼杵変成岩と熊本県の肥後変成岩中に含まれるマイクロダイヤモンドの記載を進めてきた(西山ほか, 2014・2017・2018JpGU; 大藤ほか, 2018 JAMS 年会). 最近, 西彼杵変成岩中に含まれる黒色のシュードタキライト中に, これまでの単結晶ダイヤモンドとは全く産状, 特徴の異なる多結晶ダイヤモンドを見出したのでここに紹介したい.

多結晶ダイヤモンドを含むシュードタキライトは, 蛇紋岩の一部が CO_2 の作用で分解生成したと考えられる石英炭酸塩岩中に幅 1cm 程度の黒色脈として産する. シュードタキライトはマグネサイトと激しく破碎された石英粒子が混在した組織を示すが(詳細は西山氏の講演要旨を参照), 両鉱物中には直径数十 μm ほどの炭素濃集部が点在して含まれている. この炭素濃集部には, 径 1~2 μm の一見すると単結晶のような角張った形態を示す粒子がしばしば含まれている. これらの粒子を含むように炭素濃集部位から収束イオンビーム(FIB)を用いて薄膜断面を切り出し, TEM でその詳細な微細組織と結晶特性を調べた.

TEM 観察の結果, 炭素濃集部位は主にアモルファスカarbonより構成され, その中に

点在している角張った粒子は, $<5 \sim 20 \text{ nm}$ ほどの極めて細粒なダイヤモンドの多結晶体であることが明らかとなった(図1). このナノダイヤモンド結晶は, グラファイトからの高温高压下直接変換により合成されるナノ多結晶ダイヤモンドやロシアの隕石衝突孔から産するその天然版試料(Ohfuji et al., 2015)と類似の(より細粒だが)組織を示す. また, 一部には層状をなす部分も観察され, 制限視野電子線回折では, 層構造に垂直な方向にダイヤモンドの 111 とロンズデーライトの 100 の配向(弧状)パターンが観察された. これらの産状は, 本試料中のナノ多結晶ダイヤが, グラファイトからの直接変換によって生じたことを示唆すると考えられる. ナノ多結晶ダイヤの成因については現在検討中である.

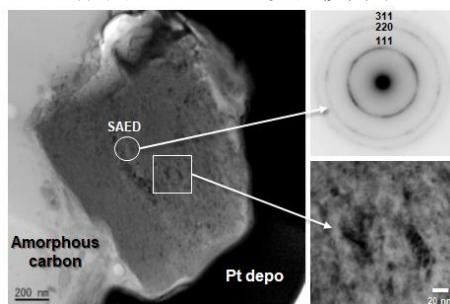


図1. アモルファスカarbon中に含まれるナノ多結晶ダイヤモンドのTEM像

Keywords: Nano-polycrystalline diamond; Pseudotachylyte; Microtexture; TEM

*Corresponding author: ohfuji@sci.ehime-u.ac.jp

分析透過電顕における化学定量分析の特徴と問題点 その2

藤野清志*, 大藤弘明 (愛媛大 GRC)

Characteristics and problems of quantitative chemical analysis in ATEM part 2

Kiyoshi Fujino*, Hiroaki Ohfuji (GRC, Ehime Univ.)

1. はじめに

最近の走査透過電顕の技術的進展は目覚ましく、従来困難であった電磁レンスの球面収差が可能になり、今や 200 kV 電顕でも～0.1 nm の分解能が可能になってきている。また、化学組成分析面での技術進歩も目覚ましく、今や分析電顕で原子レベルの組成分析も可能になってきている。ただ、それらは電子線の入射方向の原子の重なりを反映したもので、地球惑星物質解析で多くの場合直面する異なった相が共存する基での 3 次元的な微細粒子や微細組織の組成分析に直結するわけではない。ここでは、地球惑星科学分野で分析透過電顕による化学定量分析法として現在広く用いられている Cliff-Lorimer の k -ファクターによる解析を取り上げる。

2. k -ファクター法の特徴と問題点

k -ファクター法は一見簡便であるが、その問題点はあまり理解されていないように思われる。測定に当たってまず第一に気を付けるべき点は、測定条件が適切かどうかである。図 1 はパイロプガーネットで照射電流密度 5 pA/cm² で、STEM の電子線の走査領域(円)を変えて測定した時の Si に対する各元素の特性 X 線強度比のプロットである。図に見るように、X 線強度比は必ずある限界の照射領域(この場合直径約 30 nm)以下で急減する。従って、測定はこの限界以上の電子線照射領域で行わなければならない。この点は、 k -ファクターの検量線による解析でも吸収法による解析でも変わらない。

前回述べた k -ファクターの検量線による解析法では、検量線の傾きは個々の試料における X 線の吸収効果によって変わるため、検

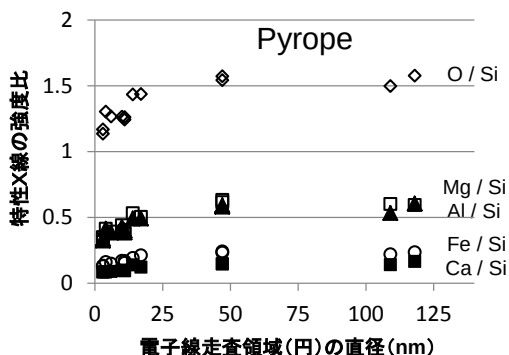


図 1. 電子線走査領域と特性 X 線の強度比

量線に用いた試料と未知試料の平均原子番号が近くないと、うまく適用できない。

現在 EDS 分析の測定法として、TEM によるスポット分析(スポット径可変)、STEM によるエリア分析及びスポット分析(スポット径固定)があるが、3 次元的に微小な空間分解能を得るには、STEM によるエリア分析が最も適していると思われる。

また、定量分析をする薄膜試料の作成法について言えば、ピンポイントの分析には FIB が向いているが、FIB による薄膜作成では薄膜の厚さがほぼ 100 nm に留まってしまうので、それより小さな微細粒子や組織の分析には向かない。イオン研磨では 100 nm より薄い薄膜部分が作成できるので、より小さな領域の分析には、イオン研磨の方が向いている。

講演では、前回触れなかった k -ファクターの吸収補正に基づく解析法や、特性 X 線測定の際の照射電流密度を下げることで、測定可能な領域の下限がどこまで下げられるかなどについて、議論する予定である。

Keywords: Analytical TEM, quantitative chemical analysis, k -factor

*Corresponding author: fujino@sci.ehime-u.ac.jp