

口頭講演 | R1: 鉱物記載・分析評価

■ 2019年9月22日(日) 9:45 ~ 12:00 | 大講義室 1a 大講義室

R1: 鉱物記載・分析評価

座長: 黒澤 正紀、門馬 綱一、長瀬 敏郎

[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 ~ 10:00

[R1-01] エジリンのM1席Fe³⁺の電場勾配テンソルの実験値と計算値の比較*篠田 圭司¹、小林 康浩² (1. 阪市大・理、2. 京大・複合研)

10:00 ~ 10:15

[R1-02] メスバウアー分光法による長野県産普通輝石のM2席のFe²⁺の電場勾配テンソルの推定*福山大毅¹、篠田 圭司¹、小林 康浩² (1. 阪市大、2. 京大・複合研)

10:15 ~ 10:30

[R1-03] 動力学効果を考慮した電子回折パターンの方角解析

*瀬戸 雄介¹、大塚 真弘²、伊神 洋平³、三宅 亮⁴ (1. 神戸大・院理、2. 名古屋大・院工、3. 名古屋大・未来研、4. 京大・院理)

10:30 ~ 10:45

[R1-04] Precession electron diffraction法の鉱物への適用と評価

*三宅 亮¹、瀬戸 雄介²、伊神 洋平³、大塚 真弘⁴ (1. 京大・院理、2. 神戸大・院理、3. 名大・未来研、4. 名大・院工)

10:45 ~ 11:00

[R1-05] 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¹、陳 美呈² (1. 名大・ISEE、2. 釜山大・共同実験実習館)

11:00 ~ 11:15

[R1-06] “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¹、江森 健太郎¹ (1. 中央宝石研究所)

11:15 ~ 11:30

[R1-07] ”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¹、北脇 裕士¹ (1. 中央宝石研究所)

11:30 ~ 11:45

[R1-08] 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¹、ホーソン フランク (1. 無所属)

11:45 ~ 12:00

[R1-09] 福島県多田野産加藤石の化学組成

*坂野 靖行¹、豊 遙秋² (1. 産総研、2. 東大総博)

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 $(Ca, Fe, Mg)_2Si_2O_6$ 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ると考えられる。単結晶薄片試料の場合、四極子ダブルレットのピーク比 (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 ($I^{total}=I^h+I^l$) 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 メスバウアーダブルレットは 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。生データのダブルレットから $M1$ 席の Fe^{2+} のダブルレットを引き、残りのダブルレットを $M2$ 席の Fe^{2+} のダブルレットとした。得られた $M2$ 席の Fe^{2+} のダブル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。

動力学計算では 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

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

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

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ない。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。

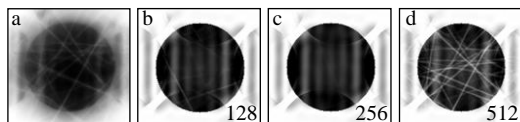


図1. 柱石(scapolite)の(a)CBEDパターンとそのシミュレーション結果 (b,c,d). Nはブロッホ波の数。

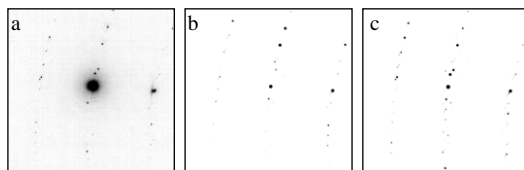


図2. エンスタタイトの(a)電子回折パターンとその(b)運動学および(c)動力学シミュレーション($t=109\text{nm}$)

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

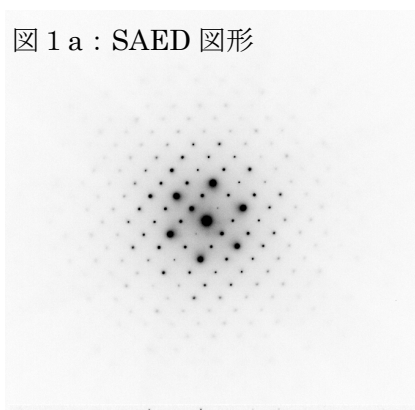
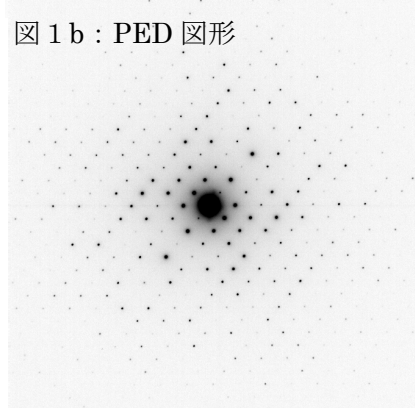


図 1 b : PED 図形



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

$$h, k, l: -9 \text{ から } 9$$

- (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 裕土、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

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

*Corresponding author: emori@cgl.co.jp

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

ゲドル閃石の2種類の赤外 OH 伸縮振動バンド微細構造

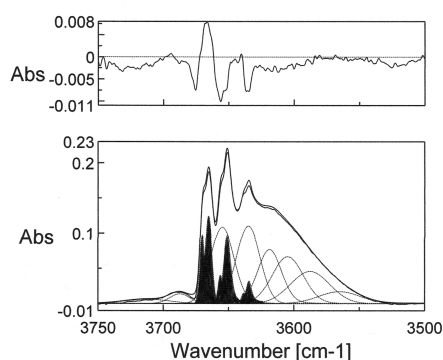
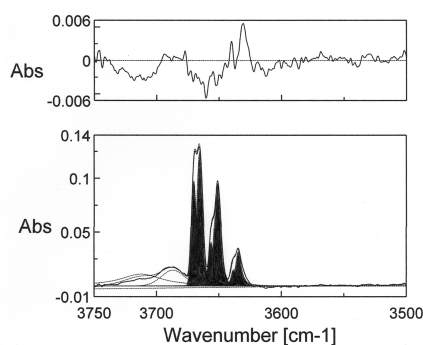
石田清隆(無所属)*・Frank C. Hawthorne(マニトバ大学)

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-[△]□: T¹Si^{T1}Si-M2M3M2 series (labeled A_A-D_A, A_B-D_B, etc.) and the M1M1M3-OH-[△]□: T¹Si^{T1}Al-M2M3M2 ([△]□ = 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 $\{\text{X}_3\}\{\text{Y}_2\}(\text{Z}_3)\square_{12}$ と表現され、加藤石の理想化学式は $\{\text{Ca}_3\}\{\text{Al}_2\}(\square_3)(\text{OH})_{12}$ 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