

## 口頭講演 | R1: 鉱物記載・分析評価

■ 2019年9月22日(日) 14:00 ~ 15:00 | 大講義室 1a 大講義室

## R1: 鉱物記載・分析評価

座長: 坂野 靖行

[座長]

坂野 靖行: R1-10~R1-13

14:00 ~ 14:15

[R1-10] 大分県木浦鉱山産ソーコナイト及びフライポナイト

\*井手 大生<sup>1</sup>、上原 誠一郎<sup>1</sup>、白勢 洋平<sup>2</sup> (1. 九大・理・地惑、2. 京大・博物館)

14:15 ~ 14:30

[R1-11] 河辺石の再定義に向けた再検討

\*宮脇 律郎<sup>1</sup>、志村 俊昭<sup>2</sup>、門馬 綱一<sup>1</sup>、松原 聡<sup>1</sup>、加藤 昭<sup>1</sup> (1. 国立科博、2. 山口大・創成科学)

14:30 ~ 14:45

[R1-12] 沖縄HAKUREIサイトの磁硫鉄鉱仮像組織の解析

\*長瀬 敏郎<sup>1</sup>、野崎 達生<sup>2</sup>、高谷 雄太郎<sup>3</sup>、石橋 純一郎<sup>4</sup>、熊谷 英憲<sup>2</sup>、前田 玲奈<sup>2</sup> (1. 東北大・総学博、2. 海洋機構、3. 早大・創造理工、4. 九大・理)

14:45 ~ 15:00

[R1-13] 京都府和束町石寺産ネバダ石

\*白勢 洋平<sup>1</sup>、延寿 里美<sup>3</sup>、鶴田 憲次<sup>4</sup>、下林 典正<sup>2</sup> (1. 京大・博物館、2. 京大・院理、3. 立命館大、4. 京都芸大)

# 大分県木浦鉱山産ソーコナイト及びフライポントタイト

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[Na<sub>0.3</sub>Zn<sub>3</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>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、フライポントタイト[(Zn<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>)(Si<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]を報告した。フライポントタイトはアメス石[Mg<sub>2</sub>Al(SiAl)O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]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ト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、フライポント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、(Ca<sub>0.17</sub>K<sub>0.01</sub>)<sub>0.18</sub>(Zn<sub>2.44</sub>Fe<sub>0.32</sub>Al<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.03</sub>)<sub>3.14</sub>(Si<sub>3.07</sub>Al<sub>0.93</sub>)<sub>4.00</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oから(Ca<sub>0.07</sub>K<sub>0.06</sub>)<sub>0.13</sub>(Zn<sub>1.00</sub>Mg<sub>0.89</sub>Fe<sub>0.83</sub>Al<sub>0.47</sub>Ti<sub>0.04</sub>)<sub>3.24</sub>(Si<sub>2.74</sub>Al<sub>1.26</sub>)<sub>4.00</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oの組成の幅を持つ。フライポントタイトの平均化学組成は(Ca<sub>0.05</sub>K<sub>0.01</sub>)<sub>0.06</sub>(Zn<sub>0.86</sub>Mg<sub>0.76</sub>Fe<sub>0.62</sub>Al<sub>0.59</sub>Ti<sub>0.03</sub>)<sub>2.86</sub>(Si<sub>1.57</sub>Al<sub>0.43</sub>)<sub>2.00</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>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 transitioned 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・ポリクレーヌ類縁の新種 $(\text{Y,U})(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_6$ 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](mailto: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 fugacity 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

## 京都府和東町石寺産ネバダ石

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, 京都府和東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  $\mu\text{m}$  以下, 幅 10  $\mu\text{m}$  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。

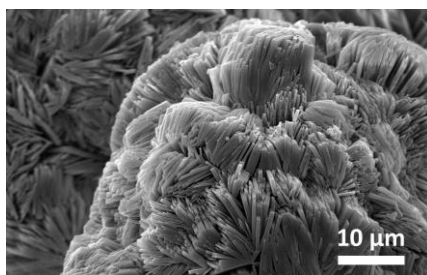


Fig. 1 Secondary electron image of spherical aggregates of platy nevadaite from Ishidera.